

SYNTHESE UND HALBLEITEREIGENSCHAFTEN VON 1-HYDROXYIMIDAZOL-3-OXIDEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wolfgang Wohleben

aus Gera

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549013_0044

SYNTHESE UND HALBLEITEREIGENSCHAFTEN VON 1-HYDROXYIMIDAZOL-3-OXIDEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wolfgang Wohlleben

aus Gera

SYNTHESE UND
HALBLEITEREIGENSCHAFTEN VON
1-HYDROXYIMIDAZOL-3-OXIDEN



1. Referent: Prof. Dr. B. Krieg
2. Referent: Prof. Dr. G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung:

27. SEP. 1976

Kapitel		
1	Einleitung	1
2	Organische Halbleitung	15
2.1	Halbleitung	15
2.1.1	Organische Halbleitungsmaterialien	15
2.1.2	Organische Halbleitungsmaterialien mit Halbleitungseigenschaften	15
2.2	Halbleitungseigenschaften - Halbleitungseigenschaften	15
2.3	Halbleitungseigenschaften	15
2.3.1	Halbleitungseigenschaften	15
2.3.2	Halbleitungseigenschaften	15
3	Halbleitungseigenschaften	15
4	Halbleitungseigenschaften	15
4.1	Halbleitungseigenschaften	15
4.2	Halbleitungseigenschaften	15
4.3	Halbleitungseigenschaften	15
4.4	Halbleitungseigenschaften	15
Die vorliegende Dissertation wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. B. Krieg angefertigt.		
Herrn Prof. Dr. B. Krieg danke ich für die Unterstützung, die er mir in jeder Weise gewährt hat. Herrn Prof. Dr. G. Manecke gilt mein Dank für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und der finanziellen Mittel.		
5	Halbleitungseigenschaften	15
5.1	Halbleitungseigenschaften	15
5.2	Halbleitungseigenschaften	15
5.3	Halbleitungseigenschaften	15
5.4	Halbleitungseigenschaften	15

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Kapitel		Seite
1	EINLEITUNG	13
2	ORGANISCHE HALBLEITER	15
2.1	Übersicht	15
2.1.1	Organische Verbindungen ohne Beimischungen	16
2.1.2	Organische Verbindungen mit Beimischungen	17
2.2	Ladungstransport - Bändermodell	17
2.3	Meßmethoden	19
2.3.1	Elektrische Leitfähigkeit	21
2.3.2	Atmosphärische Einflüsse	22
3	AUFGABENSTELLUNG	23
4	DARSTELLUNG DER 1-HYDROXYIMIDAZOL-3-OXIDE	25
4.1	Nomenklatur	25
4.2	Literaturüberblick	26
4.3	Verwendete Darstellungsverfahren	29
4.4	Eigenes Verfahren	32
4.5	Kriterien für die Auswahl der Darstellungsverfahren	37
4.6	Reaktionsmechanismus	40
4.6.1	Vorbemerkungen	40
4.6.2	Sterische Besonderheiten von Oximen	41
4.6.3	Vorstellungen über den Mechanismus	45
5	SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN	47
5.1	¹ H-Kernresonanzspektren	47
5.1.1	Lösungsmittel	47
5.1.2	Protonenresonanzsignal der OH-Gruppe	48
5.1.3	Protonenresonanzsignale der Substituenten	50
5.2	Massenspektren	54
5.2.1	Molekül-Ionen	54
5.2.2	Elementarzusammensetzung	57
5.2.3	Zerfallsschema	58
5.3	Infrarotspektren	65
5.4	Ultraviolettspektren	68

6	CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN	70
6.1	Tautomerie	70
6.2	Oligomere und polymere 1-Hydroxyimidazol-3-oxide	73
6.2.1	Wasserstoffbrückenbindung	73
6.2.2	Mechanismus des Ladungstransports	73
6.3	Reaktionen von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden	79
6.3.1	Mit Reduktionsmitteln	79
6.3.2	Mit Oxidationsmitteln	80
6.3.3	Mit Säuren und Basen	82
6.3.4	Mit elektrophilen Reagenzien	82
6.3.5	Mit nucleophilen Reagenzien	83
6.4	Biologische Wirkung	84
7	HALBLEITEREIGENSCHAFTEN	85
7.1	Meßergebnisse der 1-Hydroxyimidazol-3-oxide	85
7.1.1	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	85
7.1.2	Korrelationskoeffizient	96
7.1.3	Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit	96
7.1.4	Abhängigkeit von der umgebenden Atmosphäre	97
7.1.5	Kompensationseffekt	97
7.2	Meßergebnisse an Molekülkomplexen	99
7.2.1	Komplexe mit Chloranil	100
7.2.2	Komplexe mit Tetracyanochinodimethan	100
7.2.3	Pikrate	101
8	EXPERIMENTELLER TEIL	103
8.1	Gerätebeschreibung	103
8.2	Leitfähigkeitsmessungen	104
8.2.1	Apparatur	104
8.2.2	Durchführung der Messungen	105
8.3	Präparative Vorschriften	106
8.3.1	Ausgangsverbindungen	106
8.3.2	Allgemeine Vorschriften	106
8.3.3	Spezielle Vorschriften	136
9	ZUSAMMENFASSUNG	139
10	LITERATURVERZEICHNIS	141

VERZEICHNIS DER TABELLEN

Tabelle	Seite
1 a) Substituenten von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden	24
b) Substituenten in Position 2 der 1-Hydroxyimidazol-3-oxide	24
2 a) und b) Schmelz- und Siedepunkte der Ketokomponenten zur Darstellung der Verbindungen <u>1</u> bis <u>6</u>	30
3 Dargestellte Verbindungen und ihre Darstellungsverfahren	36
4 Ausgangsverbindungen und Synthesebedingungen für die Darstellung von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden	38
5 Direkter Nachweis der Hydroxylgruppe im ¹ H-NMR-Spektrum durch SO ₂ -haltige Lösungsmittel	48
6 Chemische Verschiebung von Signalen durch SO ₂ -Adduktbildung bei <u>4g</u>	48
7 Verwendete Lösungsmittel für die Aufnahme der ¹ H-NMR-Spektren	51
8 Massendifferenzen zwischen Mol- und Basispeaks bei 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden	56
9 Basispeaks von methoxyphenyl- und chlorphenylsubstituierten 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden	57
10 Fragmentierungsmuster von 1-Hydroxy-2-(4-nitrophenyl)-imidazol-3-oxiden	60
11 Fragmentierungsmuster von 1-Hydroxy-2-alkyl-4(5)-methyl-5(4)-phenyl-imidazol-3-oxiden	60
12 Vergleich der Schlüsselbruchstücke einiger 1-Hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxide mit einer substituierten Phenylgruppe in 2-Stellung	62
13 Vergleich der Schlüsselbruchstücke einiger 1-Hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenyl-imidazol-3-oxide mit einer substituierten Phenylgruppe in 2-Stellung	63
14 Chlorhaltige Fragmente von 2-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenyl-imidazol-3-oxid	64

15	Valenz- und Deformationsschwingungen der aliphatischen Substituenten von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden	66
16	UV-spektroskopische Daten von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden	69
17	Leitfähigkeitswerte der 2-Alkyl-1-hydroxyimidazol-3-oxide	86
18	Leitfähigkeitswerte der 2-chlorphenylierten 1-Hydroxyimidazol-3-oxide	88
19	Leitfähigkeitswerte der 2-Aryl-1-hydroxyimidazol-3-oxide	89
20	Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie E_A und der Substituentenkonstante σ_p bei 2-Aryl-1-hydroxyimidazol-3-oxiden	90
21	Leitfähigkeitswerte der 2-nitrophenylierten 1-Hydroxyimidazol-3-oxide	92
22	Leitfähigkeitswerte der 2-methoxyphenylierten 1-Hydroxyimidazol-3-oxide	93
23	Leitfähigkeitswerte der 1-Hydroxy-2-propylimidazol-3-oxide	94
24	Leitfähigkeitswerte der 2-Alkyl- und 2-Phenyl-1-hydroxyimidazol-3-oxide	95
25	Leitfähigkeitswerte von <u>4j</u> unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen	97
26	Vergleich der Leitfähigkeitswerte von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden mit Molekülkomplexen aus Chloranil	100
27	Vergleich der Leitfähigkeitswerte von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden mit Molekülkomplexen aus Tetracyanochinodimethan	101
28	Übersicht über die verwendeten Darstellungsverfahren	107

Abbildung	Seite
1 Energieschema zum Bändermodell	18
2 Aufbau der Meßzelle	20
3 Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung des OH-Protons von 1-Hydroxy-2,4,5-trimethylimidazol-3-oxid (<u>4b</u>)	49
4 ¹ H-NMR-Spektrum von 1-Hydroxy-2-(methoxyphenyl)-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (<u>4j</u>)	51
5 ¹ H-NMR-Spektrum von 1-Hydroxy-4,5-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)imidazol-3-oxid (<u>4k</u>)	52
6 ¹ H-NMR-Spektrum von 2-(4-Dimethylaminophenyl)-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (<u>4l</u>)	52
7 Lage der CH ₃ -Signale von <u>4b</u> in Abhängigkeit von der Konzentration	54
8 Massenspektrum von 2-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenyl-imidazol-3-oxid (<u>5i</u>)	61
9 IR-Spektrum von <u>4j</u>	65
10 IR-Spektrum von <u>4b</u>	67
11 IR-Spektrum des Natriumsalzes von <u>4b</u>	67
12 Abhängigkeit des mittleren Teilchengewichts $\bar{M}$ der Assoziate von <u>4b</u> von der Konzentration c	74
13 Cyclische Trimere von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden	74
14 Cyclische und offene Oligomere von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden	75
15 Kettenförmige Polymere von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden	75
16 Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen E_A und σ_p bei 2-Aryl-1-hydroxyimidazol-3-oxiden	91
17 Kompensationseffekt der 2-Alkyl-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxide	98
18 Kompensationseffekt der 2-Aryl-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxide	99

VERZEICHNIS DER SCHEMATA

Schema	Seite
1 Mögliche Synthesewege zur Darstellung von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden	28
2 Reaktionsmechanismus der Kondensationsreak- tion zur Bildung von 1-Hydroxyimidazol-3- oxiden	46
3 Zerfallsschema der 1-Hydroxyimidazol-3- oxide am Beispiel des 2-(4-Chlorphenyl)- 4(5)-methyl-5(4)-phenyl-Derivats	59

1 E I N L E I T U N G

Die ersten Veröffentlichungen über Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit an organischen Verbindungen erscheinen bereits um 1900 ^{1,2)}. Erst vierzig Jahre später wird den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an organischen Verbindungen, besonders an heterocyclischen ³⁻⁶⁾ und an biologisch interessanten Verbindungen ⁷⁾, mehr Aufmerksamkeit gewidmet. Seither hat die Zahl und der Umfang derartiger Veröffentlichungen ständig zugenommen. Heute findet man bereits eine Reihe von zusammenfassenden Darstellungen über dieses Gebiet ⁸⁻¹⁷⁾.

Zu den organischen Halbleitern zählt man Substanzen, die eine elektrische Leitfähigkeit in der Größenordnung von 10^3 bis $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ besitzen. Sie nehmen neben den anorganischen Halbleitern eine Mittelstellung zwischen den Metallen einerseits und den Isolatoren andererseits ein. Während man bei den Metallen eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur beobachtet, findet man bei den untersuchten organischen Halbleitern - analog den anorganischen Halbleitern - eine Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur.

Für den Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern sind verschiedene Theorien aufgestellt worden, von denen als wichtigster Vertreter das Bändermodell genannt sei ¹⁸⁻²¹⁾. Allerdings existiert bisher keine allgemeingültige Theorie, in der alle Befunde an organischen Halbleitern Berücksichtigung finden.

Da die organischen Halbleiter unempfindlicher gegen Fremdstoffe, gegen Wasserdampf und korrosionsbeständiger als anorganische Halbleiter sind, könnten sie neben den anorganischen Halbleitern in der Zukunft ihre Anwendung als temperaturunabhängige Widerstände, Thermistoren, spannungsabhängige Widerstände, Gleichrichter, Photodioden, Photoelemente und Thermo-

elemente finden oder als Bestandteil von Kunstfasern die elektrischen Eigenschaften von Textilien und Teppichen entscheidend verbessern 22-26).

Inzwischen haben sich die Untersuchungen der Leitfähigkeit auf zahlreiche Verbindungsklassen der organischen, insbesondere der heterocyclischen Chemie ausgedehnt, bisher aber nicht auf 1-Hydroxyimidazol-3-oxide.

2 ORGANISCHE HALBLEITER

2.1 ÜBERSICHT

In zunehmendem Maße werden organische Verbindungen auf ihr elektrisches Leitfähigkeitsverhalten untersucht. Die Vielzahl der Publikationen auf diesem Gebiet läßt erkennen, daß über niedermolekulare und polymere Aliphaten, Aromaten und Heterocyclen, organische Farbstoffe, Radikale, Verbindungen mit chinoiden Struktureinheiten und Donator-Akzeptor-Komplexe umfangreichere Untersuchungen durchgeführt wurden.

Beim Versuch einer systematischen Gliederung kann man die organischen Halbleiter im Hinblick auf ihre chemische Struktur nach zwei Gesichtspunkten einteilen ^{27a)}. Man unterscheidet organische Halbleiter, bei denen der Transport der elektrischen Ladungen intramolekular erfolgt. Hierzu zählen niedermolekulare und polymere organische Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungssystemen. Zu der zweiten Gruppe organischer Halbleiter gehören die niedermolekularen und polymeren Donator-Akzeptor-Komplexe, bei denen der Transport von Ladungsträgern durch intermolekulare Einflüsse hervorgerufen wird. Es muß jedoch betont werden, daß bei der Messung der Leitfähigkeit der intramolekulare Anteil nicht ohne die gleichzeitige Erfassung des intermolekularen Anteils meßbar ist.

Zu den Halbleitern zählt man allgemein alle Elemente und Verbindungen, die eine elektrische Leitfähigkeit von 10^{-3} bis $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ aufweisen ^{27b)}, während Substanzen mit einer geringeren Leitfähigkeit als Isolatoren bezeichnet werden. Im Gegensatz zu den Metallen, deren elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, zeichnen sich die Halbleiter durch zunehmende Leitfähigkeit mit steigender Temperatur aus ^{27a-d, 28)}.

2.1.1 Organische Verbindungen ohne Beimischungen

Organische Verbindungen, die ausschließlich σ -Bindungen enthalten, zeigen erfahrungsgemäß nur geringfügige elektrische Leitfähigkeit, da hier die Elektronen kaum beweglich sind. Bei iso- und heterocyclischen Aromaten liegen die Verhältnisse anders. Meist ist die Leitfähigkeit vergleichbarer Verbindungen um so höher, je ausgedehnter das System konjugierter Doppelbindungen ist. Die Besonderheiten der chemischen und physikalischen Eigenschaften konjugierter Systeme, nämlich der unfähre Ausgleich der Bindungslängen und die Erhöhung der Bindungsenergie, zeugen davon, daß bei Vorliegen konjugierter π -Elektronensysteme Wechselwirkungen zwischen allen p-Elektronen im Molekül stattfinden (Delokalisierung). Durch die teilweise Überlappung der π -Elektronensysteme der einzelnen Moleküle wird der Ladungstransport erleichtert ⁸⁾.

Von den niedermolekularen organischen Verbindungen wurden verschiedene kondensierte Aromaten wie Naphthalin, Anthracen bis Pentacen eingehend auf ihre elektrischen Leitfähigkeiten hin, untersucht. Die zunehmende Molekülgröße - das heißt die Zunahme der Anzahl von π -Elektronen - führt zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (σ) und zu einer Abnahme der Aktivierungsenergie (E_A) ^{29,30)}. Bei Reihen anderer konjugierter Systeme niedermolekularer Verbindungen, wie Biphenyl, p-Terphenyl bis p-Sexiphenyl ³⁰⁾ oder Anthanthren, Coronen, Ovalen bis zum Circumanthracen ³¹⁾, ist der Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur, der elektrischen Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie ebenfalls nachweisbar. Ähnliche Ergebnisse findet man auch bei der Untersuchung von organischen Farbstoffen ³²⁾, z. B. den Phthalocyaninen ^{4,5,33,34)}, von organischen Radikalen ^{5,35,36)}, z. B. dem GOLDSCHMIDTschen Radikal, von Verbindungen mit chinoiden Struktureinheiten ^{37,38)}, z. B. Violanthron ³⁹⁾, und von Imidazolverbindungen ⁴⁰⁾.

2.1.2 Organische Verbindungen mit Beimischungen

Die Ausbildung eines Donator-Akzeptor-Komplexes kann damit erklärt werden, daß ein Donator-Molekül einem als Akzeptor wirkenden Molekül ein Elektron in mehr oder weniger starkem Maße zur Verfügung stellt. Im Grenzfall können dabei Ionenpaare gebildet werden. Auf der Grundlage einer von R. S. MULLIKEN entwickelten Theorie³⁴⁻⁴³⁾ der intermolekularen Wechselwirkung zwischen Elektronen-Donator- und Elektronen-Akzeptor-Molekülen läßt sich eine Beziehung zwischen der Ionisierungsenergie des Elektronen-Donators D, der Elektronenaffinität des Akzeptors A und der Energie der Elektronenüberführung von D nach A ableiten⁴⁴⁻⁴⁶⁾. Erfahrungsgemäß zeigen diese Komplexe bessere Leitfähigkeit als die einzelnen Komponenten. Am einfachsten lassen sich die Beobachtungen an Komplexen aus neutralen Edukten deuten, wobei Donator-Akzeptor-Komplexe aus kondensierten Aromaten mit Jod am eingehendsten untersucht worden sind⁴⁷⁻⁴⁹⁾. So liegen beispielsweise die Leitfähigkeiten für Perylen-, Pyranthren- und Violanthren-Jod-Komplexe zwischen 10^{-1} und $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei Aktivierungsenergien von 0.03 bis 0.1 eV. In diesem Zusammenhang soll weiterhin noch auf Donator-Akzeptor-Komplexe aus aromatischen Diaminen mit Chlor-, Brom- und Jodanil⁵⁰⁻⁵²⁾, auf Komplexe aus salzartigen Verbindungen (wie Chinolinmethojodid) und auf Komplexe mit Tetracyan-p-chinodimethan⁵³⁻⁵⁵⁾ verwiesen werden.

2.2 LADUNGSTRANSPORT - BÄNDERMODELL

Von den verschiedenen Theorien für den Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern ist das Bändermodell am besten geeignet, die wesentlichen Gesichtspunkte zu beschreiben¹⁸⁻²¹⁾. So geht man beim Bändermodell, welches ursprünglich für die Erklärung des Ladungstransports in anorganischen Halbleitern entwickelt wurde, davon aus, daß die π -Elektronensysteme der einzelnen organischen Moleküle ein über den gesamten Festkörper verteiltes Energieband bilden, welches dem Valenzband der anorganischen Halbleiter entspricht. Von diesem Valenzband ist

das darüberliegende Leitungsband durch eine verbotene Zone getrennt, deren Breite der Aktivierungsenergie entspricht (Abbildung 1).

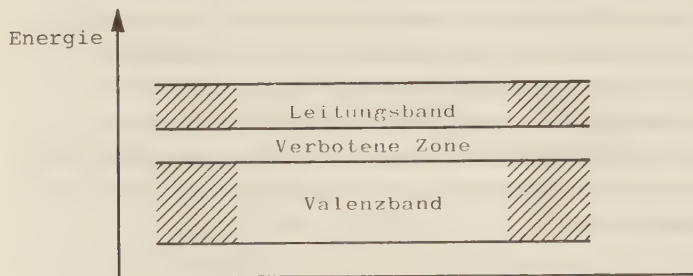


Abbildung 1: Energieschema zum Bändermodell

Bei Zufuhr von thermischer Energie werden Elektronen über die verbotene Zone hinweg in das Leitungsband transportiert, wobei die Wahrscheinlichkeit, daß ein einzelnes Elektron über diese Energie E_A verfügt, der Beziehung $\exp(-E_A/kT)$ gehorcht. Hieraus ist ersichtlich, daß die Zahl der Elektronen, die zum Übergang in das Leitungsband befähigt sind, mit steigender Temperatur zunehmen (8-15, 56-58). Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wird durch die aus dem Bändermodell abgeleitete Beziehung (Gl. 1) wiedergegeben.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{2kT}} \quad (1)$$

In Gleichung 1 bedeuten:

σ_0	$\hat{=}$ Präexponentialfaktor	(Dimension: $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
E_A	$\hat{=}$ Aktivierungsenergie	(Dimension: eV)
k	$\hat{=}$ BOLTZMANN-Konstante	(Dimension: $\text{eV} \cdot \text{grad}^{-1}$)
T	$\hat{=}$ Absolute Temperatur	(Dimension: grad)

Durch Logarithmieren von Gleichung 1 erhält man Gleichung 2

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_A}{2k} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

beziehungsweise im dekadischen Logarithmus Gleichung 3

$$\lg \sigma = - \frac{E_A}{2.303 \cdot 2k} \cdot \frac{1}{T} + \lg \sigma_0 \quad (3)$$

Trägt man in einem Diagramm den dekadischen Logarithmus der - aus der Gleichung 4 berechneten - Leitfähigkeit σ mit

$$\sigma = \frac{I \cdot d}{U \cdot q} \quad (4)$$

$I \hat{=}$ Gemessener Strom	(Dimension: A)
$d \hat{=}$ Dicke des Preßlings	(Dimension: cm)
$U \hat{=}$ Eingespeiste Spannung	(Dimension: V)
$q \hat{=}$ Querschnitt des Preßlings	(Dimension: cm^2)

gegen die dazugehörige reziproke Temperatur auf, so erhält man bei Gültigkeit von Gleichung 1 für die untersuchte Substanz eine Gerade (bzw. eine Ausgleichsgerade), aus deren Steigung sich der Wert der Aktivierungsenergie E_A berechnen läßt und deren Ordinatenabschnitt den Logarithmus des Präexponentialfaktors σ_0 liefert. Der Wert σ_0 entspricht der Leitfähigkeit am absoluten Nullpunkt.

Da nicht alle Phänomene an organischen Halbleitern befriedigend mit dem Bändermodell erklärt werden können, wurden auch andere Theorien der elektrischen Ladungsübertragung aufgestellt, so zum Beispiel das Tunnel-Modell ⁵⁾ und der Hopping-Mechanismus ⁵⁹⁾, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Generell kann man sagen, daß es für alle beobachteten Erscheinungen an organischen halbleitenden Substanzen trotz vieler Ansätze noch keine allgemeingültige Theorie gibt, die alle bisherigen Ergebnisse beinhaltet, berücksichtigt und befriedigend erklärt.

2.3 MESSMETHODEN

Die wichtigsten Erkenntnisse über die Prozesse, die dem Ladungstransport in organischen Verbindungen zugrunde liegen, folgen aus der Messung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit. Gelegentlich findet man auch Angaben über die Messung der Stromspannungscharakteristik, der Thermo-

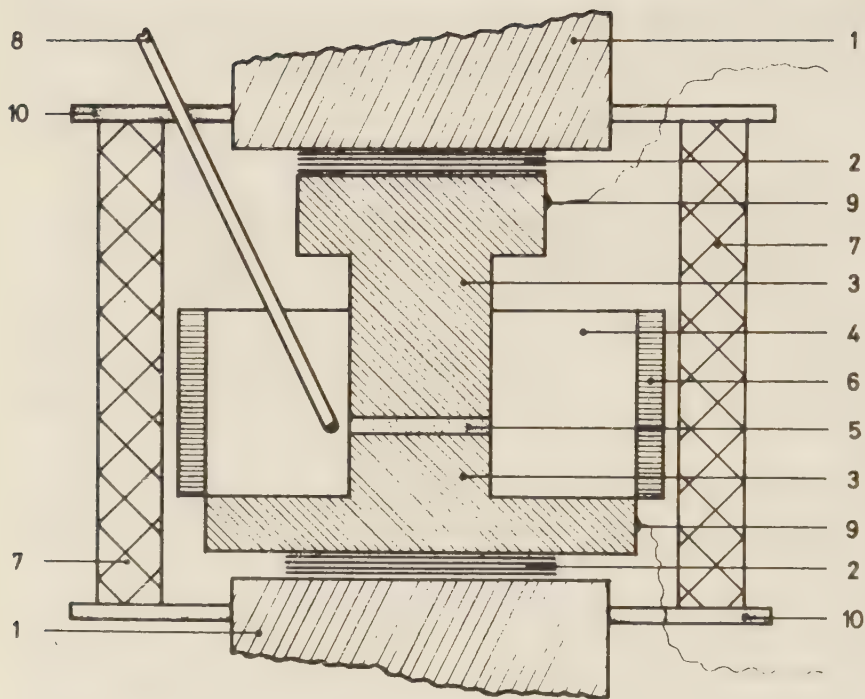


Abbildung 2: Aufbau der Meßzelle im Querschnitt. Es bedeuten:

- 1 ≙ Stempel der hydraulischen Presse
- 2 ≙ Isolierung durch Glimmerplatten
- 3 ≙ Edelstahlelektroden
- 4 ≙ Teflonring
- 5 ≙ Meßprobe (Substanztablette)
- 6 ≙ Metallring als Schutz für den Teflonring
- 7 ≙ Mantelofen
- 8 ≙ Thermoelement
- 9 ≙ Kontakte der Elektroden
- 10 ≙ Asbest-Abdeckung

spannung, des Hall-Effekts und der Photoleitfähigkeit. In der vorliegenden Arbeit werden die dargestellten Verbindungen auf die Temperatur- und Druckabhängigkeit der elektrischen Gleichstromleitfähigkeit unter Luft, Stickstoff und im Vakuum untersucht. Daher soll im folgenden kurz auf die angewendeten Meßmethoden eingegangen werden.

2.3.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die Messungen der Gleichstromdunkelleitfähigkeit wurden in einer von DANHÄUSER und MANECKE beschriebenen Apparatur⁶⁰⁾ durchgeführt (Abb. 2; siehe auch Kap. 8.2.1).

Dazu werden die gut getrockneten und gemörserten Substanzproben in der Meßzelle zu Tabletten geformt und einige Stunden mit einem Druck von 1500 at vorgepreßt. Die beiden Preßstempel, die gleichzeitig die Elektroden darstellen, bestehen aus Edelstahl; sie sind durch Glimmerplatten von der übrigen Apparatur isoliert. Durch einen elektrischen Mantelofen kann das Meßobjekt erwärmt werden. Um Induktionseffekte zu vermeiden wird der Heizofen während der Ablesung der Meßwerte kurzgeschlossen. Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe eines geeichten Thermoelements. Als Spannungsquelle (85 V) für die Gleichstrommessungen dient ein Gleichstromstabilisator. Ein Transistor-Gleichstromvielfachmesser erlaubt die Messung der Spannung des Spannungsgebers und des fließenden Stromes im Bereich von 6 bis $1.5 \cdot 10^{-6}$ A. Liegen die zu messenden Ströme im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-12} A, so wird ein Amperemeter mit einer Hilfsspannung von 83.6 V benutzt (Die Auswirkungen der durch die Benutzung der beiden Geräte entstehenden Spannungsdifferenz (1.4 V) auf die Meßergebnisse sind unerheblich). Je nach thermischer Beständigkeit wird die Probe auf 120 bis 190 °C aufgeheizt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur wird in Abständen von jeweils etwa 20 °C der Stromdurchfluß durch die Probe gemessen. Während der Messung wird der Preßdruck von 1500 at konstant gehalten.

Die spezifischen Leitfähigkeiten für gegebene Temperaturen berechnen sich nach Gleichung 4. Die hierzu erforderliche Ta-blettendicke wird nach der Messung mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Aus den ermittelten Meßwerten wird die lineare Ausgleichsfunktion $\lg \sigma = f(1/T)$ über einen Computer errechnet. Als Ergebnis werden ausgedruckt:

- die aus dem Ordinatenabschnitt erhaltene Größe σ_0 ,
- die aus der Steigung der Geraden errechnete Aktivierungsenergie E_A ,
- die durch Extrapolation ermittelte spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur ($25^\circ\text{C} \hat{=} 298^\circ\text{K}$) σ_{298} und
- der Korrelationsfaktor der linearen Regression.

Mehrfache Messungen einiger Substanzen ergaben innerhalb einer Größenordnung reproduzierbare Werte. Die Druckabhängigkeit wurde anschließend an die Temperaturabhängigkeit bei Zimmertemperatur bestimmt.

2.3.2 Atmosphärische Einflüsse

Um den Einfluß der umgebenden Gasatmosphäre auf die Leitfähigkeit zu prüfen, wird die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einiger Substanzen sowohl unter Stickstoff als auch im Vakuum gemessen. Die Meßzelle ähnelt der beschriebenen Meßvorrichtung (Abb. 2); es sind durch entsprechende Bohrungen und Abdichtungen (Teflonbalg) Maßnahmen getroffen, um an die Meßzelle Vakuum anlegen zu können oder sie von einem Fremdgas (Stickstoff) umspülen zu lassen.

3 A U F G A B E N S T E L L U N G

In Fortsetzung bereits begonnener Arbeiten auf dem Gebiet der Imidazolchemie ⁶¹⁾ sollten 1-Hydroxyimidazol-3-oxide synthetisiert und auf ihr elektrisches Leitfähigkeitsverhalten untersucht werden. Leitgedanke war dabei, Halbleitereigenschaften anzutreffen, die die Synthese polymerisierbarer Vinyl-Derivate und deren Einarbeitung in Kunstfasern und Kunststoffe gerechtfertigt hätten.

Für die Leitfähigkeitsmessungen sollte systematisch der Einfluß verschiedener Substituenten in Position 2, 4 und 5 des Heterocyclus untersucht werden. Bei der Auswahl der Substituenten interessierte die Frage, wie die elektrische Leitfähigkeit der Verbindungen durch bestimmte Parameter beeinflusst wird. Wie wirkt sich die Variation von aliphatischen und aromatischen Substituenten am Grundkörper aus (Parameter 1) und weiter, wie macht sich der Einfluß der Kettenverlängerung um je eine CH_2 -Gruppe bei aliphatischen Substituenten bemerkbar (Parameter 2)? Bei aromatischen Substituenten war an Phenylringe gedacht, bei denen einzelne Wasserstoffatome wiederum substituiert sind. Hier interessierte, welcher Ort der Substitution am Phenylring den größten Leitfähigkeitsanstieg erbringt (Parameter 3) und weiter, welcher Substituent dies ermöglicht (Parameter 4). Zur Auswahl sollten Substituenten mit + M- und - M-Effekt kommen, um einen eventuellen Zusammenhang zwischen Substituentencharakteristika und Leitfähigkeitsdaten aufzuzeigen. Die für diese Zielsetzungen ausgewählten Substituenten gehen aus den Tabellen 1a und 1b hervor (Seite 24).

Weiterhin sollte untersucht werden, ob die umgebende Gasatmosphäre die elektrische Leitfähigkeit entscheidend beeinflusst (Parameter 5) und welche Rolle Beimischungen spielen (Parameter 6), die die Bildung von Donator-Akzeptor-Komplexen erlauben.

Zur Synthese der entsprechenden Verbindungen (Tabellen 1a und 1b) sollten Umsetzungen von Aldehydoximen mit Diketon-

Tabelle 1a: Substituenten
von 1-Hydroxyimidazol-
3-oxiden

Nr.	R	R'	R''
<u>1</u>	X	H	H
<u>2</u>	X	H	CH ₃
<u>3</u>	X	H	C ₆ H ₅
<u>4</u>	X	CH ₃	CH ₃
<u>5</u>	X	CH ₃	C ₆ H ₅
<u>6</u>	X	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

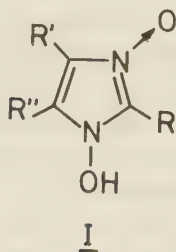


Tabelle 1b: Substituenten in
Position 2 der 1-Hydroxy-
imidazol-3-oxide

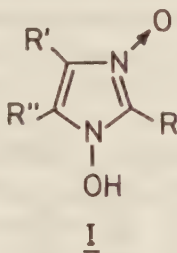
Buch- stabe	X
<u>a</u>	H
<u>b</u>	CH ₃
<u>c</u>	C ₂ H ₅
<u>d</u>	C ₃ H ₇
<u>e</u>	C ₄ H ₉
<u>f</u>	C ₆ H ₅
<u>g</u>	C ₆ H ₄ -Cl-(o)
<u>h</u>	C ₆ H ₄ -Cl-(m)
<u>i</u>	C ₆ H ₄ -Cl-(p)
<u>j</u>	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)
<u>k</u>	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(p)
<u>l</u>	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(p)

monoximen nach einem Eintopfverfahren dienen, bei dem ein Substrat in geschmolzener Form zur Reaktion gelangt. Es sollte untersucht werden, inwieweit dieses Verfahren auf bisher nicht beschriebene Verbindungen übertragbar ist und welche anderen Darstellungsverfahren noch zur Anwendung geeignet sind.

4 DARSTELLUNG DER 1-HYDROXY- IMIDAZOL-3-OXIDE

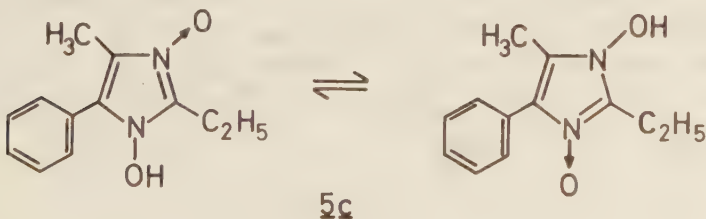
4.1 NOMENKLATUR

Die Bezeichnungen der beschriebenen Heterocyclen waren im Lauf der Zeit durch Nomenklaturfestlegungen einigen Änderungen unterworfen. So findet man in der Literatur für die Verbindung I



die Namen 1-Hydroxy-2,4,5-trialkyl-imidazol-N(3)-oxid ⁶²⁾,
..... -N-oxid ⁶³⁾, -N³-oxid ⁶⁴⁾, -3-oxid ⁶⁵⁾,
..... -N-oxid-(3) ⁶⁶⁾ und die entsprechenden Variatioren ohne
Bindestriche. Nach den IUPAC-Regeln - und damit verbindlich -
ist die Bezeichnung für die deutsch- und englischsprachigen
Veröffentlichungen 1-Hydroxy-2,4,5-trialkyl(aryl)imidazol-3-
oxid.

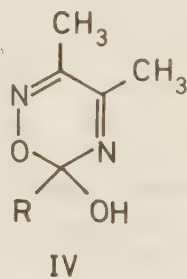
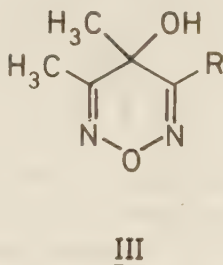
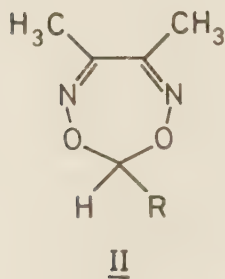
Handelt es sich dabei um Verbindungen, die in 4- und 5-Stel-
lung unterschiedlich substituiert sind, so wird die Nomenkla-
tur aufgrund der vorliegenden Tautomerie (Kap. 6.1) komplizier-
ter; so ist beispielsweise die Verbindung 5c



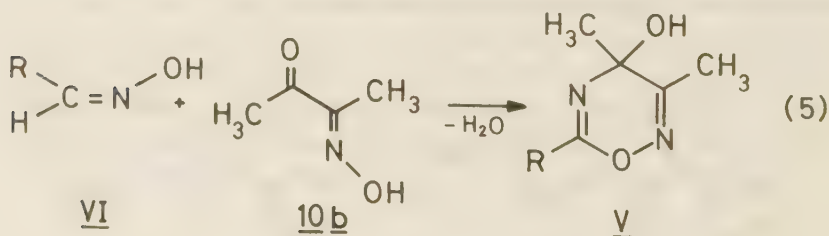
als 2-Äthyl-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid zu bezeichnen.

4.2 LITERATURÜBERBLICK

Die ersten Arbeiten, die zu 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden führen, werden schon 1905 von Otto DIELS beschrieben ⁶⁷⁾. Zur Deutung der experimentellen Resultate werden vier mögliche Strukturformeln (II bis V), jedoch keine mit einem Imidazol-Ringsystem, diskutiert.



Die Autoren DIELS und VAN DER LEEDEN kommen vielmehr aufgrund der chemischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte zu der Überzeugung, bei ihren Kondensationsreaktionen von Isonitrosoketonen mit Aldoximen schließlich substituierte 1,2,5-Oxadiazine (V) erhalten zu haben ⁶⁸⁾:

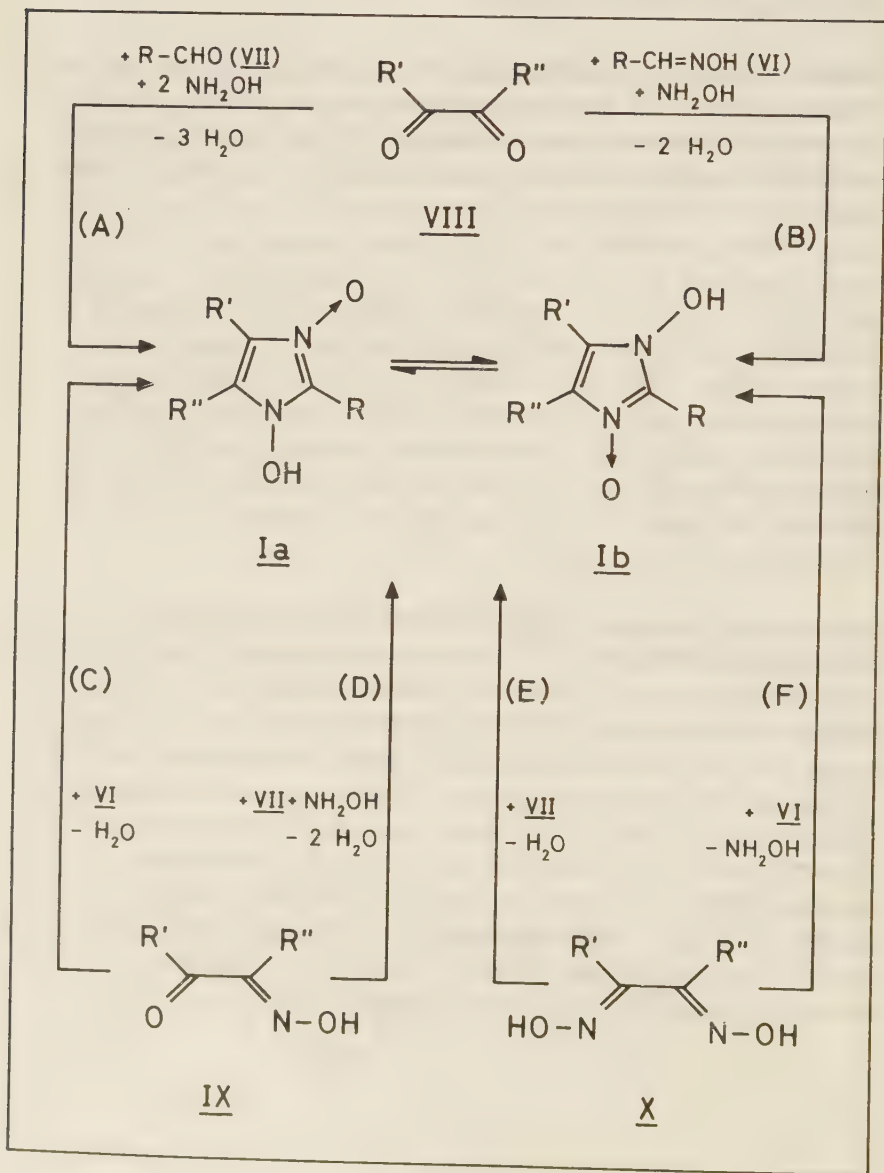


Dafür sprechen folgende Tatsachen: es liegt ein Ringsystem vor, die Kohlenstoffkette des Isonitrosoketons bleibt erhalten, die Stöchiometrie der Umsetzung ist eindeutig, im Ringsystem ist eine freie Hydroxyl-Gruppe vorhanden und ein Stickstoffatom ist pyridinartig gebunden.

Dennoch handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt nicht um ein 6-Ring-, sondern um ein 5-Ringsystem, wie 40 Jahre später von LA PAROLA festgestellt werden konnte ⁶⁹⁾. Er zeigt aufgrund zahlreicher chemischer Umsetzungen seiner auf ähnlichem Wege erhaltenen Imidazol-Derivate Widersprüche in den chemischen Eigenschaften zwischen den angeblichen Oxadiazinen und den Imidazolen auf. Er kommt aber, wie auch andere Forschergruppen ^{70,71)}, noch immer nicht zur richtigen Strukturformel. Die Aufklärung der Bindungsverhältnisse im beschriebenen 5-Ringsystem gelingt erst 1963 WRIGHT ⁷²⁾, der zur Beweisführung instrumentelle analytische Verfahren wie UV, IR und ¹H-NMR heranzieht. Mit Hilfe dieser Methoden gelingt die eindeutige Struktursicherung. Auch die von DIELS dargestellten Produkte erweisen sich damit - 60 Jahre nach ihrer Synthese - als 1-Hydroxyimidazol-3-oxide.

Die Struktursicherung erlaubt WRIGHT und ein Jahr später BODENDORF und TOWLIATI ⁷³⁾ einen möglichen Reaktionsmechanismus für die Kondensation zweier Monoxime (Kap. 4.6) vorzuschlagen. Danach häufen sich die Publikationen auf diesem Gebiet. So wird festgestellt, daß man zu den gewünschten 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden auch dann gelangt, wenn man Dioxime mit Aldehyden kondensiert ⁶³⁾, oder, wenn man 1,2-Diketone mit Hydroxylaminhydrochlorid und Aldehyden, beziehungsweise Aldehydoximen reagieren läßt. Statt des Oxims kann also der entsprechende Aldehyd mit der äquimolaren Menge an Hydroxylaminhydrochlorid eingesetzt werden ⁶⁵⁾. Diese Erkenntnisse eröffnen somit insgesamt sechs Synthesewege (Schema 1; Seite 28).

Schema 1: Mögliche Synthesewege zur Darstellung von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden (Zur Kennzeichnung der Substituenten R' und R'' siehe Tabelle 1a)



4.3 VERWENDETE DARSTELLUNGSVERFAHREN

Wie Schema 1 zeigt wird bei den Synthesewegen A bis F stets eine Ketokomponente mit einer Aldehydkomponente kondensiert, wobei als Stickstofflieferant für das Ringsystem Hydroxylamin eingesetzt wird (Tabellen 2a und 2b).

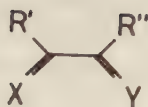
Ausgehend von 1,2-Diketonen gelingt die Synthese beim Einsatz von Aldehyd und Hydroxylaminhydrochlorid im molaren Verhältnis 1 : 2 ⁷⁴⁾ (Syntheseweg A) oder beim Einsatz äquimolarer Mengen Aldehydoxim und Hydroxylaminhydrochlorid ⁷⁴⁾ (Syntheseweg B). Verwendet man 1,2-Diketonmonoxime und setzt diese mit äquimolaren Mengen Aldoximen um ^{63,64,70,72-78)} (Syntheseweg C), gelangt man unter milden Bedingungen zu 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden. Die niedrigen Schmelzpunkte von Monoximen und Aldehydoximen (<100 °C) sind vorteilhaft, weil bei höherer Temperatur leicht Verharzung der Edukte eintritt. Setzt man statt der Aldoxime beim Syntheseweg C äquimolare Mengen Aldehyd und Hydroxylaminhydrochlorid zur Kondensation mit 1,2-Diketonmonoximen ein ^{65,74)} (Syntheseweg D), eröffnet sich ein Syntheseweg, bei dem käufliche Aldehyde eingesetzt werden können. Allerdings bleibt die Reaktion hierbei in vielen Fällen bei der Oximierung der Aldehyde stehen.

Bei der Reaktion von 1,2-Diketondioximen mit äquimolaren Mengen von Aldehyden ^{63-65,69,74,76,79,80)} (Syntheseweg E) können neben den gewünschten Produkten auch Umoximierungen stattfinden, wodurch die Methode in ihrer Anwendung eingeschränkt wird. Setzt man dagegen vollständig oximierte Reaktionskomponenten ein ^{74,81,82)} (Syntheseweg F), so ist die Umoximierung ausgeschlossen und die Kondensation erfolgt unter Abspaltung von Hydroxylamin. Aufgrund der schlechten Löslichkeit mancher Dioxime sind die beiden zuletzt beschriebenen Synthesewege E und F nicht auf alle Ausgangsverbindungen anwendbar.

Die beschriebenen Synthesewege A bis F, die zu den gewünschten alkyl- und arylsubstituierten 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden geführt haben, sind nur bedingt auf 1-Hydroxybenzimidazol-3-

Tabellen 2a und 2b: Schmelz- und Siedepunkte der Ketokomponenten zur Darstellung der Verbindungen 1 - 6

Ketokomponente	Verbindungsnummer
Glyoxal	<u>7a</u>
Methylglyoxal	<u>8a</u>
Phenylglyoxal	<u>9a</u>
Butandion	<u>10a</u>
1-Phenyl-1,2-propandion	<u>11a</u>
Benzil	<u>12a</u>
Glyoxalmonoxim	<u>7b</u>
Brenztraubenaldehyd-2-oxim	<u>8b</u>
1-Phenylglyoxal-2-oxim	<u>9b</u>
Butandionmonoxim	<u>10b</u>
1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim	<u>11b</u>
anti-Benzilmonoxim	<u>12b</u>
Glyoxim	<u>7c</u>
Methylglyoxim	<u>8c</u>
amphi-Phenylglyoxim	<u>9c</u>
Butandiondioxim	<u>10c</u>
1-Phenyl-1,2-propandiondioxim	<u>11c</u>
anti-Benzildioxim	<u>12c</u>



Nr.	R'	R''	X	Y	Schmelzpunkt	Siedepunkt
<u>7a</u>	H	H	O	O	15	50
<u>8a</u>	H	CH ₃	O	O	-	72 (Z.)
<u>9a</u>	H	C ₆ H ₅	O	O	-	142 125
<u>10a</u>	CH ₃	CH ₃	O	O	-	89-90
<u>11a</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	O	O	-	222
<u>12a</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O	O	95	346-348
<u>7b</u>	H	H	N-OH	O	-	-
<u>8b</u>	H	CH ₃	N-OH	O	68	-
<u>9b</u>	H	C ₆ H ₅	N-OH	O	126-128	-
<u>10b</u>	CH ₃	CH ₃	N-OH	O	74-75	-
<u>11b</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	N-OH	O	115	-
<u>12b</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	N-OH	O	137-138	-
<u>7c</u>	H	H	N-OH	N-OH	178 (Z.)	-
<u>8c</u>	H	CH ₃	N-OH	N-OH	157	-
<u>9c</u>	H	C ₆ H ₅	N-OH	N-OH	180	-
<u>10c</u>	CH ₃	CH ₃	N-OH	N-OH	245-246	-
<u>11c</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	N-OH	N-OH	238-240	-
<u>12c</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	N-OH	N-OH	238 (Z.)	-

oxide übertragbar ⁸³⁾. Benzokondensierte Vertreter liefern die Umsetzungen von Benzofuroxanen mit Trifluormethansulfonaten ^{83,84)} (Gl. 6), Nitroalkanen ⁸⁵⁻⁸⁸⁾ (Gl. 7) oder mit β -Carbonylsulfonen ⁸⁹⁾ (Gl. 8) oder die Reaktion von Nitrosobenzolen mit Nitriloxiden ^{90,91)} (Gl. 9).

Bei den Umsetzungen A bis F kann man die Ausgangsverbindungen entweder lösungsmittelfrei (Variante I) oder in alkoholischen Lösungen unter Säurekatalyse (Variante II) miteinander reagieren lassen.

Bei Variante I werden die Edukte in entsprechenden Molverhältnissen eingewogen, auf einem Flüssigkeitsbad miteinander verschmolzen bis eine homogene Mischung entsteht und einige Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wird das Gemisch ein bis zwei Stunden unter Rückfluß gekocht und das Produkt mit Äther ausgefällt. Bei Variante II erfolgt die Aufarbeitung durch Ausfällung der 1-Hydroxyimidazol-3-oxide nach Neutralisation der Lösung.

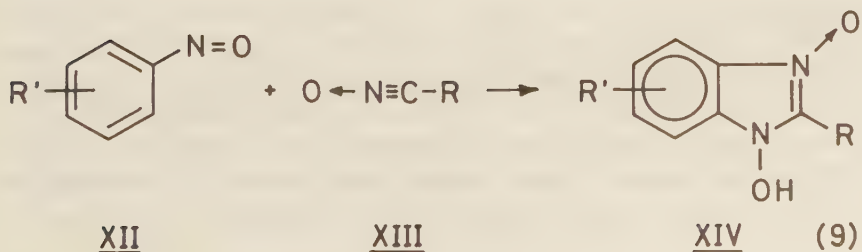
Die bisher bekannten Verbindungen sind auf ihre chemischen, physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften ^{62,66,72, 92-96)} hin untersucht und beschrieben worden.

Fünf dieser sechs Synthesewege kommen in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung. Unabhängig vom Syntheseweg ergeben sich jedoch häufig Probleme, die Verbindungen rein zu isolieren. Schließlich wird eine Aufarbeitungsmethode gefunden, die im folgenden beschrieben wird (Variante III).

4.4 EIGENES VERFAHREN

Variante III beinhaltet drei verschiedene Operationen, die zur Gewinnung analysenreiner Produkte führen ⁹⁷⁾:

- 1.) ein Isolierungs- und Reinigungsverfahren für die Hydrochloride der gewünschten 1-Hydroxyimidazol-3-oxide,
- 2.) die Abänderung der Reaktionsbedingungen, um die Bildung



dieser Hydrochloride zu begünstigen und
3.) die Hydrolyse der gereinigten Hydrochloride.

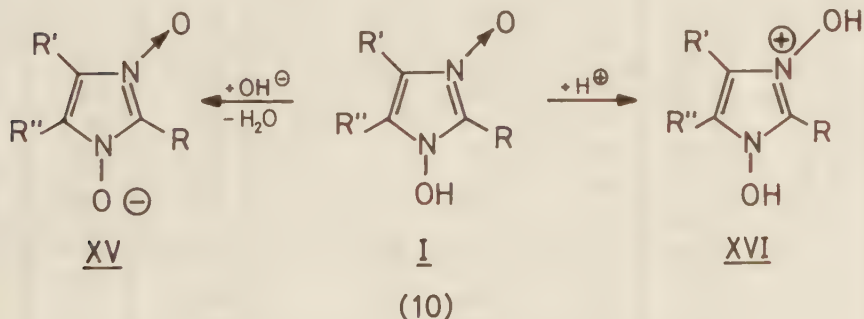
Reinigungsverfahren. In den meisten Fällen bereitet die Reinigung der anfallenden Rohprodukte erhebliche Schwierigkeiten. Selbst in ausgefalleneren polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril, Nitromethan, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran, Nitrobenzol, Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid ist deren Löslichkeit so gering, daß die Umkristallisation als Reinigungsmethode die Ausnahme bleibt. Diese Schwierigkeit kann man umgehen, wenn man bei der Umsetzung erheblich größere Mengen Säure zusetzt. Dadurch isoliert man nicht mehr die freie Base, sondern das Hydrochlorid des entsprechenden 1-Hydroxyimidazol-3-oxids, das sich generell durch Extraktion mit Aceton leicht reinigen läßt. Unterwirft man dieses gereinigte Hydrochlorid der Hydrolyse durch sehr langsame Zugabe von Ammoniumhydroxid, so gelingt es, die freie Base analysenrein auszufällen. Notfalls muß die Reinigungsprozedur (Hydrochloridbildung, dessen Reinigung und Hydrolyse) wiederholt werden. Auf diesem Wege war der größte Teil der gewünschten Imidazolderivate analysenrein darstellbar.

Reaktionsbedingungen. Beim Ansetzen der Reaktionsgemische wird ein mehrfacher Überschuß an Salzsäure zugegeben, um die Bildung der Hydrochloride zu begünstigen. Diese sind meist in Alkohol löslich und fallen nach dem Abdestillieren beziehungsweise beim Einengen des Lösungsmittels als kristalline Substanzen an. Anschließend werden sie entweder durch Extraktion mit einem anderen Lösungsmittel (Aceton) oder durch Umkristallisieren gereinigt.

Hydrolyse. Um die freien Basen in genügend reiner Form zu erhalten, werden die gereinigten Hydrochloride der Hydrolyse unterworfen, wobei zu beachten ist, daß die hydrolysierten Produkte um so sauberer sind, je langsamer der Basenzusatz erfolgt. Hierfür muß man extrem langsam und gleichzeitig kontinuierlich den pH-Wert ändern. Sollen diese beiden Voraussetzungen erfüllt werden, können titrimetrische Verfahren nicht einge-

setzt werden. Alle Versuche, den pH-Wert kontinuierlich zu erhöhen, scheiterten, bis sich schließlich ein Verfahren anbot, bei dem aus stark ammoniakalischer Lösung durch pH-Wert-Erniedrigung der gewünschte Reinheitsgrad erreicht wurde. Das Hydrochlorid wird in Methanol/Wasser (1 : 1) gelöst und mit verdünnter Ammoniumhydroxidlösung bis ungefähr pH 10 alkalisch gemacht. Danach wird die homogene, klare Lösung auf einem Flüssigkeitsbad langsam erwärmt, wobei das Reaktionsgefäß mit einem Gasableitungsrohr versehen und unter leichtem Unterdruck gehalten wird. Durch das Erwärmen wird langsam und kontinuierlich Ammoniak ausgetrieben, wodurch der pH-Wert des Hydrolysegemisches allmählich sinkt, und die freie Base auszufallen beginnt. Im pH-Bereich 7.50 bis 6.50 läßt man abkühlen und saugt den meist flockigen Niederschlag ab (Spuren von Hydrochlorid können durch Extraktion mit Äthanol entfernt werden).

In diesem pH-Bereich ist im beschriebenen Lösungsmittel die freie Base faßbar, die nach Gleichung 10 leicht durch Überschuß an Säure oder Base als Salz in Lösung geht. Um dies zu



verhindern empfiehlt sich die pH-metrische Kontrolle mit einem Meßgerät. Da die Hydrolyse beim Erwärmen der Lösung erfolgt, muß dieses Gerät auch die entsprechende Temperaturkorrektur zulassen.

Tabelle 3: Dargestellte Verbindungen und ihre Darstellungsverfahren

Darstellungsverfahren	Verbindung	Ausb. (%)	Substituenten von I		
			R	R'	R''
A I	-	-	-	-	-
A II	<u>6b</u>	36	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
	<u>6c</u>	36	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
	<u>6d</u>	20	C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
	<u>6e</u>	23	C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
	<u>6j</u>	19	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
A III	<u>3j</u>	57	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	H	C ₆ H ₅
	<u>3k</u>	49	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(p)	H	C ₆ H ₅
	<u>6f</u>	54	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
	<u>6k</u>	44	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(p)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
B I	-	-	-	-	-
B II	-	-	-	-	-
B III	<u>3d</u>	32	C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅
C I	<u>4b</u>	63	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	<u>4c</u>	61	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
	<u>4d</u>	53	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃
	<u>4e</u>	60	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
C II	<u>4d</u>	41	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃
C III	<u>2d</u>	68	C ₃ H ₇	H	CH ₃
	<u>2k</u>	71	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(p)	H	CH ₃
D II	<u>4f</u>	61	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
	<u>4g</u>	57	C ₆ H ₄ -Cl-(o)	CH ₃	CH ₃
	<u>4h</u>	42	C ₆ H ₄ -Cl-(m)	CH ₃	CH ₃
	<u>4i</u>	38	C ₆ H ₄ -Cl-(p)	CH ₃	CH ₃
	<u>4l</u>	93	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(p)	CH ₃	CH ₃
	<u>5g</u>	75	C ₆ H ₄ -Cl-(o)	CH ₃	C ₆ H ₅
	<u>5i</u>	85	C ₆ H ₄ -Cl-(p)	CH ₃	C ₆ H ₅
	<u>5k</u>	70	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(p)	CH ₃	C ₆ H ₅

Darstel- lungsver- fahren	Ver- bin- dung	Ausb. (%)	Substituenten von I		
			R	R'	R''
D I	-	-	-	-	-
D III	<u>2j</u>	53	$C_6H_4-OCH_3-(p)$	H	CH_3
	<u>4k</u>	65	$C_6H_4-NO_2-(p)$	CH_3	CH_3
	<u>5b</u>	71	CH_3	CH_3	C_6H_5
	<u>5c</u>	66	C_2H_5	CH_3	C_6H_5
	<u>5d</u>	54	C_3H_7	CH_3	C_6H_5
	<u>5e</u>	24	C_4H_9	CH_3	C_6H_5
	<u>5f</u>	43	C_6H_5	CH_3	C_6H_5
	<u>5g</u>	41	$C_6H_4-Cl-(o)$	CH_3	C_6H_5
	<u>5h</u>	57	$C_6H_4-Cl-(m)$	CH_3	C_6H_5
	<u>5i</u>	72	$C_6H_4-Cl-(p)$	CH_3	C_6H_5
	<u>5j</u>	57	$C_6H_4-OCH_3-(p)$	CH_3	C_6H_5
	<u>5l</u>	83	$C_6H_4-N(CH_3)_2-(p)$	CH_3	C_6H_5
E I	-	-	-	-	-
E II	<u>4j</u>	43	$C_6H_4-OCH_3-(p)$	CH_3	CH_3
	<u>4l</u>	43	$C_6H_4-N(CH_3)_2-(p)$	CH_3	CH_3
E III	<u>1k</u>	47	$C_6H_4-NO_2-(p)$	H	H
	<u>4i</u>	46	$C_6H_4-Cl-(p)$	CH_3	CH_3
	<u>4k</u>	50	$C_6H_4-NO_2-(p)$	CH_3	CH_3
F I	-	-	-	-	-
F II	-	-	-	-	-
F III	-	-	-	-	-

4.5 KRITERIEN FÜR DIE AUSWAHL DER DARSTELLUNGSVERFAHREN

Da sechs Synthesewege (A bis F) und drei Varianten (I bis III) zur Darstellung von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden zur Verfügung stehen, ergeben sich daraus 18 Kombinationsmöglichkeiten, von denen einige aus praktischen Gesichtspunkten entfallen (Tab. 3).

Tabelle 4: Ausgangsverbindungen und Synthesebedingungen für die Darstellung von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden

Keto-komp.	Eingesetzte Aldehydkomponente	NH ₂ OH (Val)	Verfahren	Hydrolyse (pH)	Verbindung
<u>7c</u>	p-Nitrobenzaldehyd	0	E III	5	<u>1k</u>
<u>8b</u>	Butyraldehydoxid	0	C III	7.08	<u>2d</u>
<u>8b</u>	Anisaldehyd	1	D III	7.19	<u>2j</u>
<u>8b</u>	p-Nitrobenzaldehyd	0	C III	7.14	<u>2k</u>
<u>9a</u>	Butyraldehydoxid	1	B III	7.01	<u>3d</u>
<u>9a</u>	Anisaldehyd	2	A III	5	<u>3j</u>
<u>9a</u>	p-Nitrobenzaldehyd	2	A III	7.27	<u>3k</u>
<u>10b</u>	Acetaldehydoxid	0	C I	-	<u>4b</u>
<u>10b</u>	Propionaldehydoxid	0	C I	-	<u>4c</u>
<u>10b</u>	Butyraldehydoxid	0	C I	-	<u>4d</u>
<u>10b</u>	Butyraldehydoxid	0	C II	-	<u>4d</u>
<u>10b</u>	Valeraldehydoxid	0	C I	-	<u>4e</u>
<u>10b</u>	Benzaldehyd	1	D II	-	<u>4f</u>
<u>10b</u>	o-Chlorbenzaldehyd	1	D II	-	<u>4g</u>
<u>10b</u>	m-Chlorbenzaldehyd	1	D II	-	<u>4h</u>
<u>10b</u>	p-Chlorbenzaldehyd	1	D II	-	<u>4i</u>
<u>10c</u>	p-Chlorbenzaldehyd	0	E III	7.03	<u>4i</u>
<u>10c</u>	Anisaldehyd	0	E II	-	<u>4j</u>
<u>10b</u>	p-Nitrobenzaldehyd	1	D III	5	<u>4k</u>
<u>10c</u>	p-Nitrobenzaldehyd	0	E III	5	<u>4k</u>
<u>10b</u>	p-Dimethylaminobenzaldehyd	1	D II	-	<u>4l</u>
<u>10c</u>	p-Dimethylaminobenzaldehyd	0	E II	-	<u>4l</u>
<u>11b</u>	Acetaldehyd	1	D III	7.13	<u>5b</u>
<u>11b</u>	Propionaldehyd	1	D III	7.41	<u>5c</u>
<u>11b</u>	Butyraldehyd	1	D III	7.31	<u>5d</u>
<u>11b</u>	Valeraldehyd	1	E III	7.23	<u>5e</u>
<u>11b</u>	Benzaldehyd	1	D III	6.50	<u>5f</u>
<u>11b</u>	o-Chlorbenzaldehyd	1	D II	-	<u>5g</u>
<u>11b</u>	o-Chlorbenzaldehyd	1	D III	7.03	<u>5g</u>

Keto-komp.	Eingesetzte Aldehydkomponente	NH ₂ OH (Val)	Verfahren	Hydrolyse (pH)	Verbindung
<u>11b</u>	m-Chlorbenzaldehyd	1	D III	6.51	<u>5h</u>
<u>11b</u>	p-Chlorbenzaldehyd	1	D II	-	<u>5i</u>
<u>11b</u>	p-Chlorbenzaldehyd	1	D III	7.17	<u>5i</u>
<u>11b</u>	Anisaldehyd	1	D III	7.00	<u>5j</u>
<u>11b</u>	p-Nitrobenzaldehyd	1	D II	-	<u>5k</u>
<u>11b</u>	p-Dimethylaminobenzaldehyd	1	D III	7.10	<u>5l</u>
<u>12a</u>	Acetaldehyd	2	A II	-	<u>6b</u>
<u>12a</u>	Propionaldehyd	2	A II	-	<u>6c</u>
<u>12a</u>	Butyraldehyd	2	A II	-	<u>6d</u>
<u>12a</u>	Valeraldehyd	2	A II	-	<u>6e</u>
<u>12a</u>	Benzaldehyd	2	A III	7.00	<u>6f</u>
<u>12a</u>	Anisaldehyd	2	A II	-	<u>6j</u>
<u>12a</u>	p-Nitrobenzaldehyd	2	A III	7.19	<u>6k</u>

So sollte Variante I nicht gewählt werden, wenn Hydroxylaminhydrochlorid (Schmelzp. 151 °C) als Ausgangsverbindung eingesetzt wird (A I, B I, D I), weil es oberhalb seines Schmelzpunktes nicht ausreichend stabil ist. Variante I ist auch um so weniger geeignet, je höher die Schmelzpunkte der eingesetzten Dioxime liegen, da die dann erforderlichen höheren Reaktions-temperaturen in steigendem Maße zur Verharzung der Edukte führen können.

Kriterien für die Auswahl der übrigen Darstellungsmethoden sind: Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen, deren Löslichkeit in Alkoholen und deren Stabilität am Schmelzpunkt.

Somit empfehlen sich für die Synthesewege A und B 1,2-Diketone als Ausgangsverbindungen, jedoch muß bei A das Doppelte der äquivalenten Menge an Hydroxylaminhydrochlorid zugegeben werden, was bei dessen schlechter Löslichkeit in Alkohol zu großen

Lösungsvolumina führt und daher oft nur die oximierten Ausgangsverbindungen und nicht das Cyclisierungsprodukt ergibt.

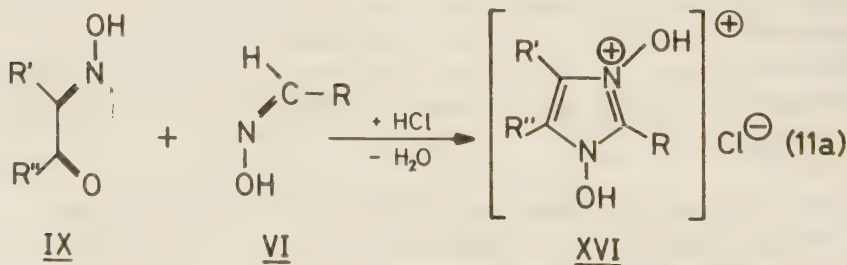
Niedrigere Schmelzpunkte beziehungsweise gute Löslichkeit von Monoximen gestatten die Anwendung günstiger Reaktionsbedingungen. Am häufigsten werden deshalb die Varianten C I (niedrigschmelzende Monoxime) und C II, C III, D II, D III (ausreichend konzentrierte Lösungen) gewählt. Weniger empfehlenswert ist die Wahl der Synthesewege E und F, zum einen wegen der schlechten Alkohollöslichkeit einiger Dioxime, zum anderen wegen der langsam verlaufenden Abspaltung von Hydroxylamin bei der Cyclisierung.

In Tabelle 4 sind die in der vorliegenden Arbeit für die einzelnen Verbindungen beschrittenen Synthesewege aufgeführt.

4.6 REAKTIONSMECHANISMUS

4.6.1 Vorbemerkungen

Die Kondensationsreaktion von 1,2-Diketonmonoximen mit Aldehyd-oximen läuft nach der Bruttoreaktionsgleichung 11 ab.



Ein Reaktionsmechanismus für diese Kondensation wurde von mehreren Autoren vorgeschlagen: dabei formulieren WRIGHT ⁷²⁾ und LETTAU ⁹⁸⁾ unabhängig voneinander ein 1,5-Dihydroxy-2,4,5-trialkyl-2H-imidazolin-3-oxid als cyclisches Zwischenprodukt; beim Mechanismus von BODENDORF und TOWLIATI ⁷³⁾ wird dieses Zwischenprodukt in protonierter Form erhalten und bildet nach Dehydratisierung das Hydrochlorid des gewünschten 1-Hydroxyimidazol-3-oxids.

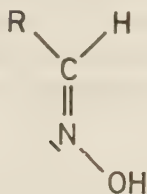
Die eingesetzten Oxime können als syn- oder anti-Isomere existieren, wobei bei Aldehydoximen zwei, bei den Monoximen von unsymmetrisch gebauten 1,2-Dioxoverbindungen dagegen vier Isomere möglich sind. TOWLIATI erklärt, daß Oxime, wie schon DIELS ⁹⁹⁾ zeigte, nur dann reagieren, wenn sie in der syn-Form vorliegen ⁸¹⁾. In der Literatur - insbesondere vor 1927 - stellt man den unklaren und teils wechselnden Gebrauch der Bezeichnungen syn und anti fest, wobei unterschieden werden muß, ob es sich um Aldoxime, Ketoxime, Monoxime oder Dioxime von 1,2-Dioxoverbindungen handelt. Zum Verständnis des Reaktionsmechanismus ist es daher erforderlich, kurz auf die Konfiguration und Nomenklatur von Oximen einzugehen.

4.6.2 Sterische Besonderheiten von Oximen

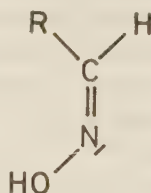
Obwohl die Oxime praktisch nur in einer tautomeren Form auftreten, kennt man doch von vielen Oximen zwei oder mehrere Isomere. Wie man heute weiß, handelt es sich hierbei nicht um Struktur-, sondern um Stereoisomere ¹⁰⁰⁾. Den entscheidenden Schritt zur Deutung der Isomerieverhältnisse - nicht nur der Oxime allein, sondern allgemein der Stickstoffverbindungen - taten 1890 A. HANTZSCH und A. WERNER ¹⁰¹⁾, indem sie diese als geometrische (cis-,trans-) Isomere deuteten (HANTZSCH-WERNER-Theorie).

Bei Aldehydoximen unterscheidet man syn- oder α - und anti- oder β -Oxime (ohne Rücksicht auf die Konfiguration werden solche Aldoxime, die mit Essigsäureanhydrid bei 30 °C ein O-Acyl-

Derivat bilden, das wieder zum Ausgangsoxim verseift werden kann, als α -Oxim und solche, die unter denselben Bedingungen in Nitrile übergehen, als β -Oxim bezeichnet) ¹⁰²⁾:



syn- oder α -

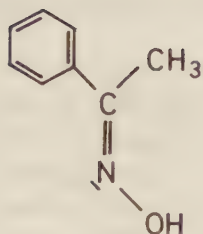


anti- oder β -

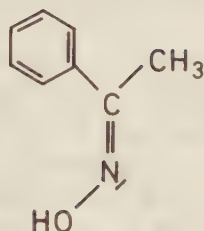
In den syn-Oximen ist die Hydroxygruppe dem Wasserstoff benachbart, in den anti-Oximen liegt sie gegenüber. Beim Lesen des älteren Schrifttums - bis etwa 1927 - ist hinsichtlich der Konfiguration von Oximen besonders darauf zu achten, daß im Sinne der früheren Erkenntnisse über die Konfiguration die syn- der β - und die anti- der α -Form entsprach! Durch die grundlegenden Arbeiten von J. MEISENHEIMER ¹⁰³⁾ wurde aufgeklärt, daß der syn- die α - und der anti- die β -Form zukommt. Bei der Oximierung bilden die aromatischen Aldehyde gewöhnlich α -Oxime, die aliphatischen Aldehyde neigen mehr zur Bildung von β -Oximen.

Die isomeren Ketoxime werden ohne Rücksicht auf die Konfiguration als α - und β -Oxime unterschieden. Im allgemeinen wird hierbei das höher schmelzende Oxim als α -, das niedriger schmelzende als β -Oxim bezeichnet (mitunter findet man in der Literatur auch die Bezeichnung n- (niedrig schmelzendes) und h- (hoch schmelzendes) Oxim).

Soll die Konfiguration zum Ausdruck gebracht werden, so sind die Vorsilben syn- und anti- so zu gebrauchen, daß sie die Stellung der Hydroxygruppe zu dem an erster Stelle genannten Rest angeben ¹⁰¹⁾, zum Beispiel:



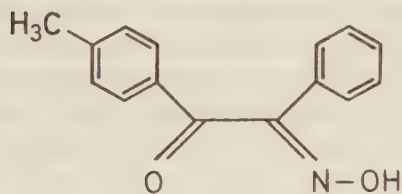
syn-Methyl-phenyl-ketoxim
($\hat{=}$ anti-Phenyl-methyl-ketoxim)



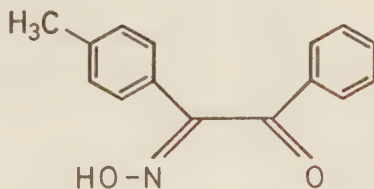
syn-Phenyl-methyl-ketoxim
($\hat{=}$ anti-Methyl-phenyl-ketoxim)

Von symmetrischen 1,2-Dioxoverbindungen lassen sich nach der HANTZSCH-WERNER-Theorie zwei Monoxime und drei Dioxime ableiten, von unsymmetrisch gebauten 1,2-Dioxoverbindungen dagegen vier Monoxime und vier Dioxime. Zur Konfigurationsbezeichnung werden die Vorsilben anti-, syn- und amphi- derart gebraucht, daß sie bei den Monoximen die Stellung der Hydroxygruppe zur Ketogruppe, bei den Dioximen die der beiden Hydroxygruppen zueinander angeben. So sind beim Monoxim eines unsymmetrisch gebauten 1,2-Diketons wie dem 4-Methylbenzil folgende Konfigurationen möglich ¹⁰¹⁾:

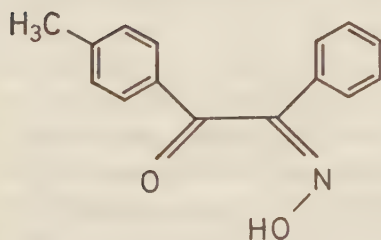
Monoxime:



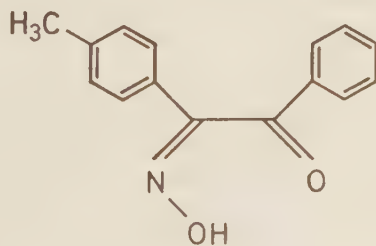
anti- ($\hat{=}$ α_1^-)



anti- ($\hat{=}$ α_2^-)

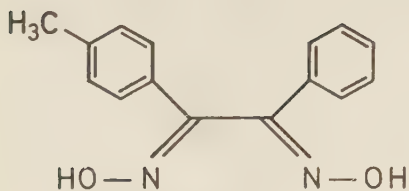


syn- ($\hat{=}$ β_1^-)

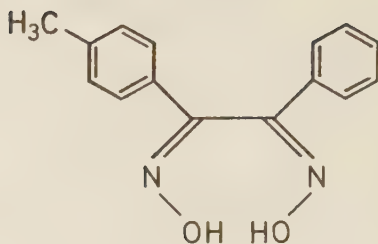


syn- ($\hat{=}$ β_2^-)

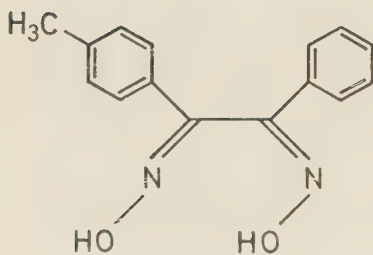
Dioxime:



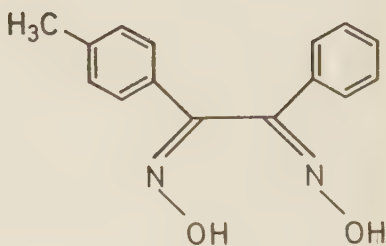
anti- ($\hat{=}$ α -)



syn- ($\hat{=}$ β -)



amphi- ($\hat{=}$ γ -)



amphi- ($\hat{=}$ δ -)

Bei rein aromatischen 1,2-Diketonen werden die Oxime auch noch mit griechischen Buchstaben in der Weise bezeichnet, daß stets anti- = α -, syn- = β - und amphi- = γ - und δ - sind. Zur weiteren Unterscheidung werden bei asymmetrischen Monoximen die beiden anti- und syn-Konfigurationen durch α_1 - und α_2 - beziehungsweise β_1 - und β_2 - unterschieden, wobei der Index 1 die Nachbarschaft zum unsubstituierten, 2 zum substituierten Kern bedeutet. Die nur bei unsymmetrischen Dioximen mögliche Form δ bezieht sich auf die Nachbarschaft der Hydroxygruppe zum unsubstituierten Rest ¹⁰⁴⁾.

Bei den Dioximen der aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen 1,2-Dioxoverbindungen werden die griechischen Buchstaben anders angewandt: die anti-Konfiguration entspricht der β -, die amphi- der α - und γ -Form. Syn-Dioxime sind in dieser Reihe nicht bekannt ¹⁰⁵⁾.

4.6.3 Vorstellungen über den Mechanismus der Kondensation

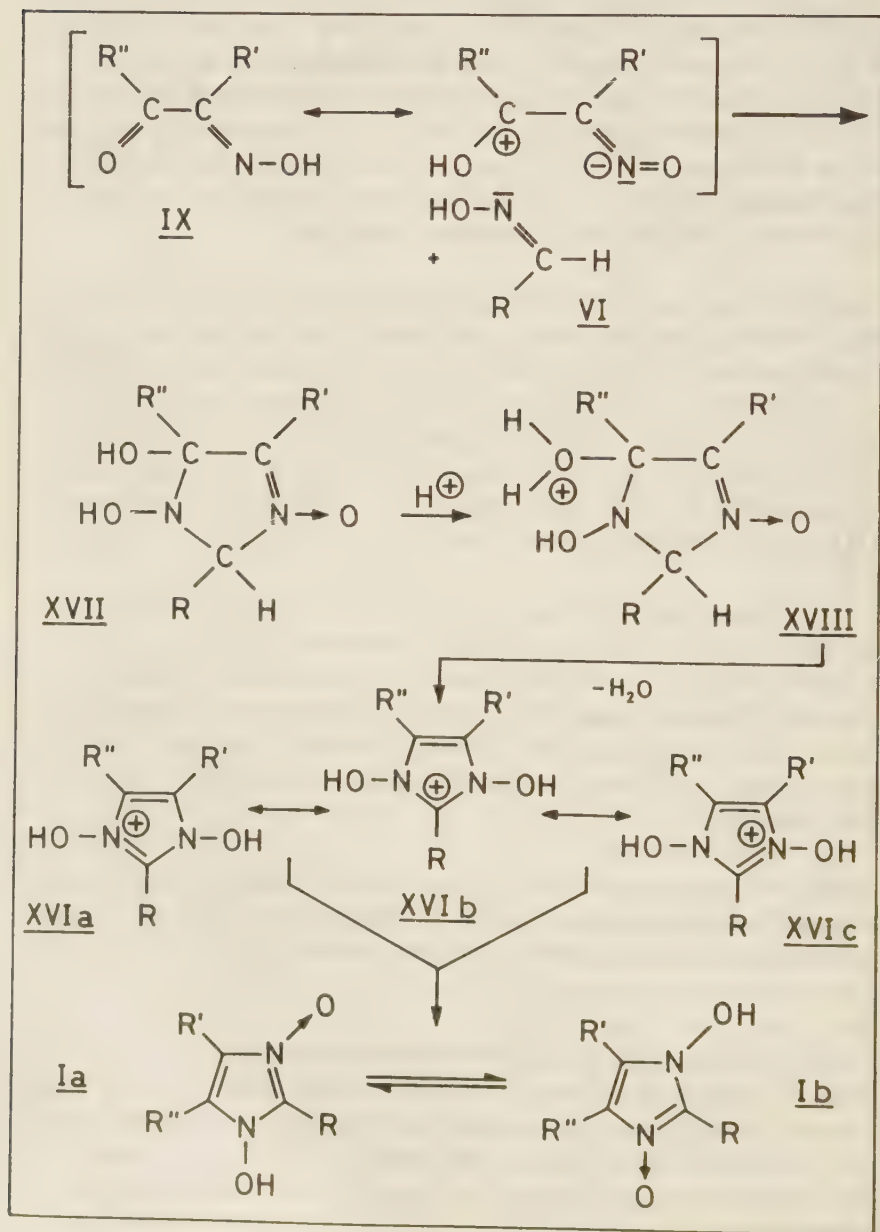
Mit diesen Kenntnissen über die Nomenklatur von Oximen wird man den Ausdruck syn-Oxime nicht verwenden, wenn man nicht ausdrücklich vermerkt, von welchen Verbindungen die Rede ist, schon gar nicht, wenn man sich dabei auf das ältere Schrifttum bezieht. TOWLIATIs Angabe, daß nur in der syn-Form vorliegende Oxime reagieren ^{73,81)}, ist um so verwirrender, als er selbst das eingesetzte Monoxim in der anti-Form formuliert und vom eingesetzten Dioxim keine syn-Form existiert.

Ausgehend von den tatsächlich existierenden Oximen kann man einen Reaktionsmechanismus formulieren, bei dem als Kondensationskomponenten ein anti-Monoxim von 1,2-Diketoverbindungen und ein syn-Aldoxim eingesetzt werden. In Anlehnung an ausführliche Untersuchungen ¹⁰⁶⁾ kann die Entstehung des - auch bei anderen Autoren ^{72,98)} formulierten - 1,5-Dihydroxy-2H-imidazolin-3-oxid-Derivats (XVII) als 1,3-dipolare Cycloaddition beschrieben werden (Schema 2).

Das Diketonmonoxim IX kann als dipolares Reagenz aufgefaßt werden, das mit der Doppelbindung des Aldoxims VI in einer konzertiert ablaufenden 1,3-dipolaren Cycloaddition zu XVII reagiert. Dieses bildet über XVIII durch säurekatalysierte Wasserabspaltung das mesomeriefähige Dihydroxyimidazoliumsalz XVIa-c, das unter Deprotonierung in das tautomere N-Oxid Ia+b übergeht.

Dieser Reaktionsmechanismus steht auch in Einklang damit, daß beim Einsatz von anti-Diketondioximen und Aldehyden das gleiche cyclische Zwischenprodukt XVII (und daraus XVIII) gebildet wird, das nach der Wasserabspaltung das protonierte Endprodukt liefert. Setzt man - wie in Schema 1 angegeben - 1,2-Diketone mit entsprechenden Mengen Hydroxylaminhydrochlorid direkt ein, so gilt der formulierte Mechanismus ebenfalls, da in einem ersten Schritt zunächst eine Oximierung des Diketons stattfindet. Dabei ist unerheblich, ob sich ein Monoxim oder Dioxim bildet, da der Reaktionsmechanismus den Ablauf beider Reaktionen beschreibt.

Schema 2: Reaktionsmechanismus der Kondensationsreaktion zur Bildung von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden



5 SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN

5.1 ¹H-KERNRESONANZSPEKTREN

5.1.1 Lösungsmittel

Für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erweist sich die schlechte Löslichkeit der 1-Hydroxyimidazol-3-oxide in allen gängigen Lösungsmitteln (< 10 mg/ml) als sehr hinderlich. Bisher sind erst die beiden Spektren des 2,4,5-Trimethyl- und des 2-Äthyl-4,5-dimethyl-Homologen beschrieben worden ^{66,72}). Diese Verbindungen wurden in Chloroform bei 33 °C vermessen, jedoch läßt sich diese Methode - aufgrund der schlechten Löslichkeit - nicht auf die höheren Homologen übertragen. Sowohl andere unpolare, als auch polare Lösungsmittel, die mit der OH-Gruppe austauschbare Deuteriumatome besitzen (THF, DMF, Dioxan, DMSO oder HMPT), sind für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wenig geeignet. Deshalb wurde in einigen Fällen zur Aufnahme der Spektren auf indirekte Methoden zurückgegriffen: in CD₃OD/D₂SO₄ oder in CD₃OD/NaOD lassen sich die Verbindungen als Sulfate oder Natriumsalze in Lösung bringen und vermessen. Unter diesen Bedingungen bleibt aber das Signal des Hydroxylgruppenprotons infolge H/D-Austauschs unsichtbar.

Der Nachweis der OH-Gruppe gelingt mit schwefeldioxidhaltigen Lösungsmitteln. Ein Gehalt von 2 - 3 % SO₂ in wenig polaren beziehungsweise unpolaren Lösungsmitteln (wie CHCl₃ oder CCl₄) kann die Löslichkeit für polare Substanzen stark erhöhen ^{107,4}) (Tabelle 5). In der vorliegenden Arbeit wird Chloroform mit 2.8 % SO₂ verwendet.

Einige Verbindungen liegen dann in Lösung offensichtlich als SO₂-Addukte vor ¹⁰⁸), was die chemische Verschiebung aller Signale beeinflusst. So werden beispielsweise beim 2-(2-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (4g) die Signale der Methylprotonen von 2.36 ppm nach 1.94 ppm zu höherem Feld

Tabelle 5: Direkter Nachweis der Hydroxylgruppe im ^1H -NMR-Spektrum durch SO_2 -haltige Lösungsmittel

Lösungsmittel	Untersuchte Verbindung
CDCl_3 / SO_2	<u>4c</u> , <u>4g</u> , <u>4i</u> , <u>4j</u> , <u>4l</u>
Aceton- d_6 / SO_2	<u>5e</u> , <u>5h</u>

verschoben; entsprechend auch die anderen Signale (Tabelle 6).

Tabelle 6: Chemische Verschiebung von Signalen durch SO_2 -Adduktbildung bei 4g (ppm)

Resonanzsignal	$\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{SO}_4$	$\text{CDCl}_3/\text{SO}_2$
Methylprotonen	2.36	1.94
Aromatenprotonen	7.48 - 7.78	7.15 - 7.45
Hydroxylprotonen	-	10.10

5.1.2 Protonenresonanzsignal der OH-Gruppe

Die Lage von Resonanzsignalen der Protonen von OH-Gruppen ist stark von Konzentration, Temperatur und dem verwendeten Lösungsmittel abhängig ¹⁰⁹). Hält man die Parameter Temperatur und Lösungsmittel konstant (Chloroform, 33°C), so ergibt sich eine konzentrationsbedingte Änderung der chemischen Verschiebung bis zu extrem niedrigem Feld ⁶⁶) (Abbildung 3).

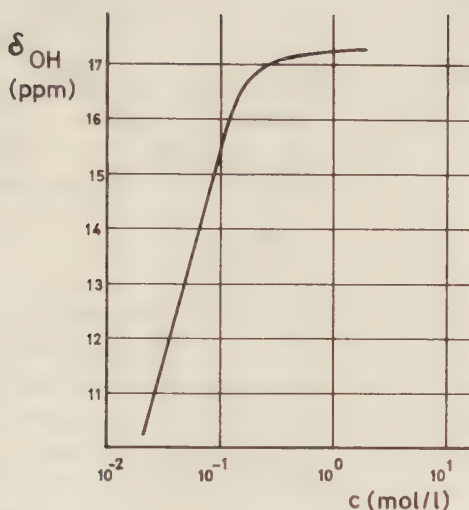
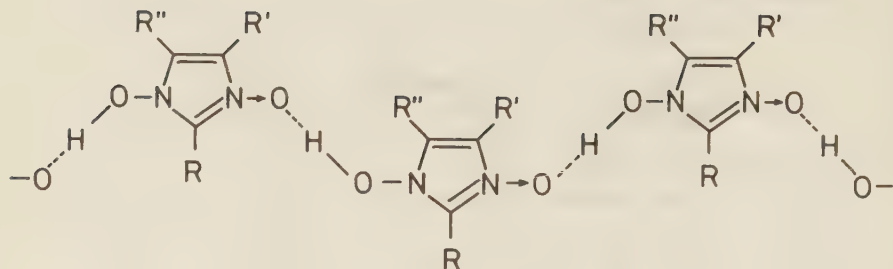


Abbildung 3: Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung des OH-Protons von 4b; Lösungsmittel Chloroform bei 33 °C

Die Kurve $\delta_{OH} = f(\log c)$ steigt mit zunehmender Konzentration steil an, flacht bei etwa $c = 0.1$ mol/l ab und läuft asymptotisch gegen den Grenzwert $\delta_{OH} = 17.3$ ppm. Das Signal wird durch Spuren von Wasser nach höherem Feld verschoben. Höhere δ -Werte, als die selbst gemessenen von $\delta_{OH} = 16.4$ ppm, können folglich nur unter strengem Feuchtigkeitsschluß in getrocknetem, äthanolfreiem Chloroform gefunden werden.

Diese Signallage bei tiefem Feld und hoher Konzentration ist auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Es handelt sich um intermolekulare Wasserstoffbrücken, was NMR-spektroskopisch durch Messungen bei verschiedenen Konzentrationen leicht nachweisbar ist (Abb. 3) ¹¹⁰⁾. Somit liegen die 1-Hydroxyimidazol-3-oxide auch in Lösung als oligomere Assoziate vor:



Diese Assoziatbildung bildet bei hohen Konzentrationen kettenförmige Polymere hoher Zähligkeit aus, wie Viskositätsuntersuchungen ergeben haben ⁶⁶⁾. Es wird allgemein angenommen, daß eine Wasserstoffbrückenbindung um so fester ist, je weiter das Signal des Protonendonators bei der Assoziation nach tiefem Feld verschoben wird. Aus der Lage des Signals $\delta_{\text{OH}} = 16.4$ ppm (im Grenzfall $\delta_{\text{OH}} = 17.3$ ppm) muß man daher auf ungewöhnlich feste intermolekulare Wasserstoffbrücken in den Assoziaten schließen. Diese Assoziatbildung geht auch aus den IR-Spektren hervor.

5.1.3 Protonenresonanzsignale der Substituenten

Einen Überblick über die zur NMR-spektroskopischen Untersuchung verwendeten Lösungsmittel gibt Tabelle 7.

Dabei zeigen die an C-Atom 2 aliphatisch substituierten Verbindungen die erwarteten NMR-Spektren mit vicinalen Kopplungskonstanten zwischen 7 und 9 Hz. Bei den in gleicher Stellung aromatisch substituierten Verbindungen ist die chemische Verschiebung auch vom Substituenten am Phenylring abhängig. So sind die δ -Werte für die Protonen beim p-nitro-substituierten Aromaten - aufgrund des - I- und - M-Effektes der NO_2 -Gruppe - nach tieferem Feld verschoben, während beim p-methoxy- und beim p-dimethylamino-substituierten Phenylring eine entsprechende Verschiebung nach höherem Feld zu beobachten ist (Abbildungen 4, 5 und 6).

Tabelle 7: Verwendete Lösungsmittel für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren

Lösungsmittel	Verbindung
$\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{SO}_4$	<u>1a</u> , <u>1k</u> , <u>2j</u> , <u>2k</u> , <u>3d</u> , <u>3j</u> , <u>4d</u> , <u>4e</u> , <u>4f</u> , <u>4h</u> , <u>4k</u> , <u>5b</u> , <u>5c</u> , <u>5d</u> , <u>5f</u> , <u>5g</u> , <u>5i</u> , <u>5k</u> , <u>5l</u> , <u>6b</u> , <u>6c</u> , <u>6d</u> , <u>6f</u> , <u>6j</u> , <u>6k</u>
Aceton- $\text{d}_6/\text{D}_2\text{SO}_4$	<u>6e</u>
$\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2\text{SO}_4$	<u>2d</u>
CDCl_3	<u>4b</u> , <u>5j</u>
$\text{DMSO}-\text{d}_6$	<u>3k</u>
CD_3OD	Hydrochloride
Aceton- d_6	Pikrate

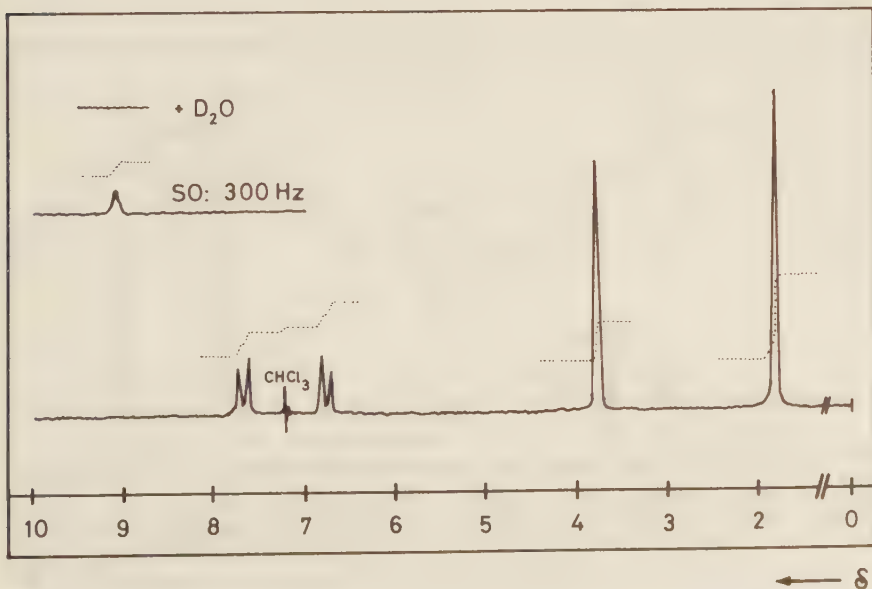


Abbildung 4: ^1H -NMR-Spektrum von 1-Hydroxy-2-(methoxyphenyl)-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (4j)

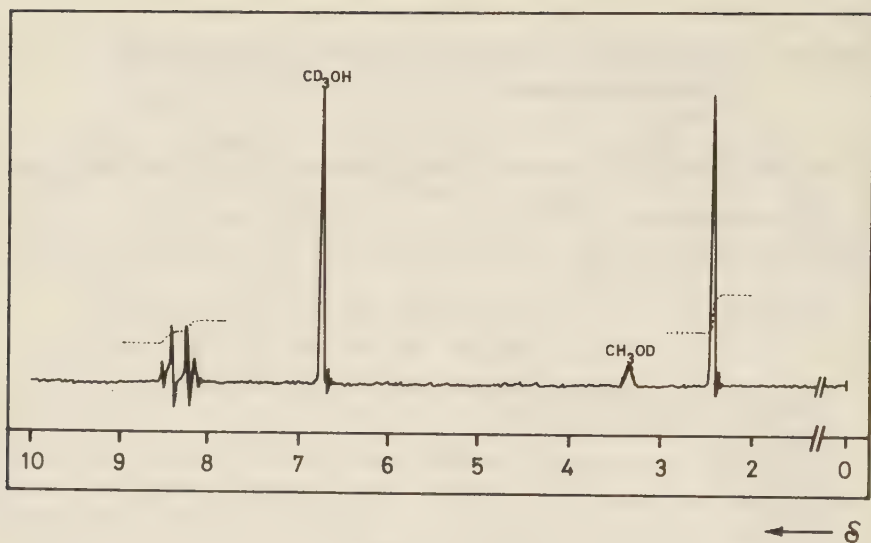


Abbildung 5: ^1H -NMR-Spektrum von 1-Hydroxy-4,5-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)imidazol-3-oxid (4k)

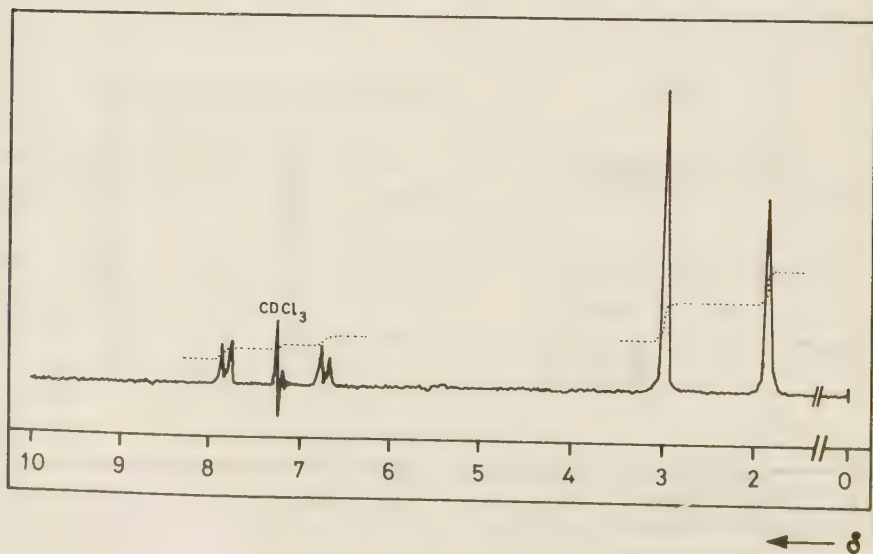
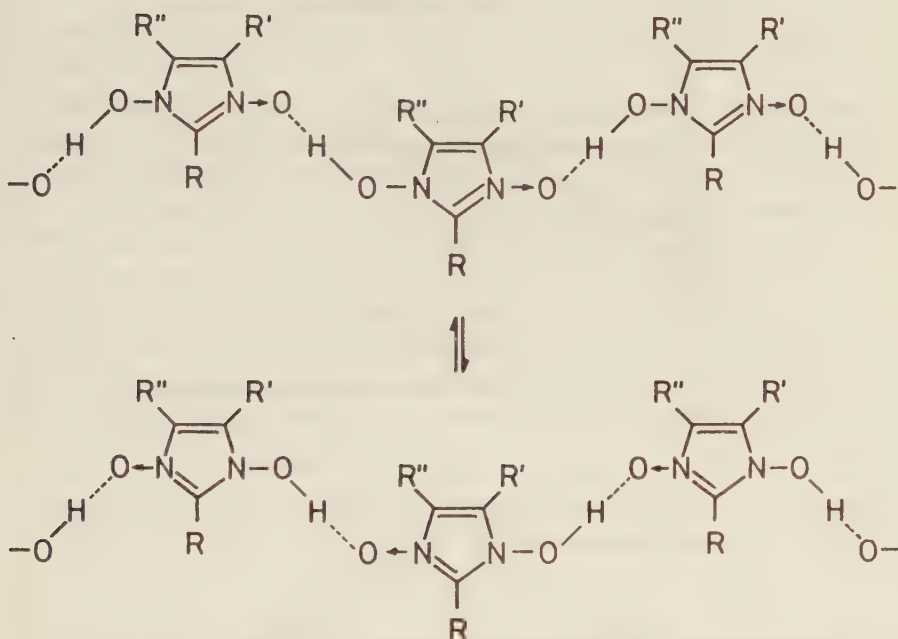
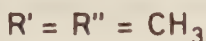


Abbildung 6: ^1H -NMR-Spektrum von 2-(4-Dimethylaminophenyl)-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (4l)

Untersucht man Verbindungen, die in 4- und 5-Stellung methylsubstituiert sind (4), so erhält man nicht zwei Methylsignale, sondern ein scharfes Singulett bei 2.04 ppm, dessen Intensität sechs Protonen entspricht. Ursache dafür ist die Wanderung des Wasserstoffs von N1-OH nach N3-O. Es liegt die folgende Tautomerie vor:



Führt man als dritten Substituenten noch eine Methylgruppe ein ($R = \text{CH}_3$; 4b), so werden deren Protonen durch die Nachbarschaft zweier Stickstoffatome schwach entschirmt und deshalb liegt ihr Signal etwas tiefer, als das der übrigen Methylgruppen. Dieses Spektrum zeigt, in verschiedenen Konzentrationen aufgenommen, ein weiteres interessantes Phänomen ⁶⁶⁾. Wie aus Abbildung 7 ersichtlich, ist die chemische Verschiebung der Signale der Methylgruppen in 4- und 5-Stellung konzentrati-

onsunabhängig. Dagegen wird das Signal der Methylgruppe in 2-Stellung mit wachsender Konzentration nach niedrigerem Feld verschoben. Als Grenzwert wird bei hoher Konzentration $\delta = 2.3$ ppm erreicht (Abbildung 7).

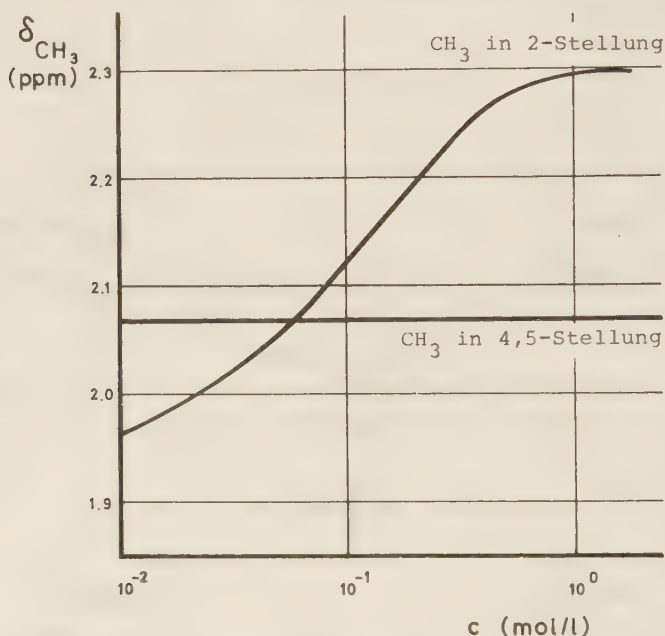


Abbildung 7: Lage der CH_3 -Signale von 4b in Abhängigkeit von der Konzentration

Zusammenfassend kann ausgesagt werden, daß die Interpretation aller neu dargestellten Verbindungen NMR-spektroskopisch möglich war.

5.2 MASSENSPEKTREN

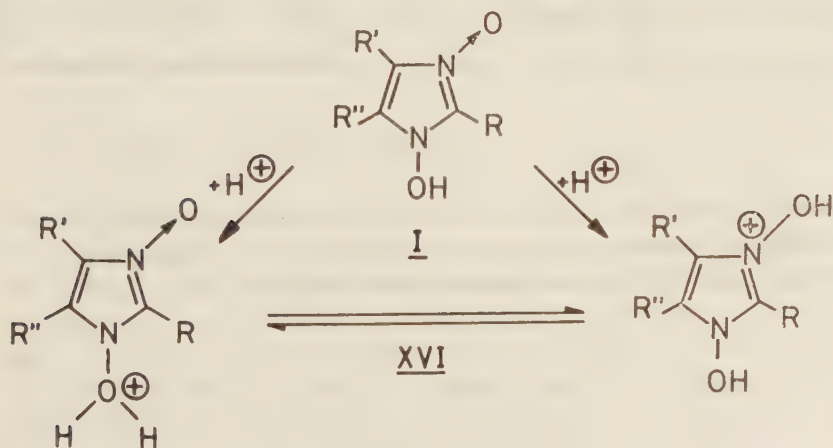
5.2.1 Molekül-Ionen

Die durch Elektronenstoß (70 eV) induzierten Zerfälle der

1-Hydroxyimidazol-3-oxide zeigen in den meisten Fällen die Ausbildung von Signalen der Molekül-Ionen mit schwacher Intensität. Diese Signale können mit Sicherheit als Molpeaks angesehen werden, da folgende Kriterien erfüllt sind:

- das Molekül-Ion enthält alle Elemente, die in den Fragmenten festzustellen sind,
- das Molekül-Ion weist die für Imidazol-Derivate geradzahlige Massenzahl auf, mit Ausnahme der nitro- oder amino-substituierten Derivate,
- die Fragmente stehen durch sinnvolle Massendifferenzen mit dem Molekül-Ion in Beziehung und
- das Molekül-Ion ist das Ion mit der höchsten erwarteten Masse.

Da die Intensität des $(M^+ + 1)$ -Signals vielfach über der des berechneten ^{13}C -Satellitenpeaks liegt, kann man annehmen, daß bimolekulare Reaktionen zwischen Ionen und Wasserstoff trotz des niedrigen Drucks bei einer normalen massenspektrometrischen Analyse in geringem Ausmaß stattfindet, was durch die Ausbildung protonierter Molekül-Ionen dokumentiert wird. Die Tendenz, solche H^+ -Anlagerungsprodukte zu bilden, ist besonders ausgeprägt bei Verbindungen, die Oxonium- oder Ammonium-Ionen geben können ¹¹⁴⁾. Die Entstehung beider Strukturen wäre bei der Protonierung der 1-Hydroxyimidazol-3-oxide denkbar:



Oxonium-Struktur

Ammonium-Struktur

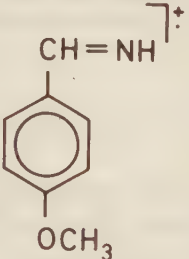
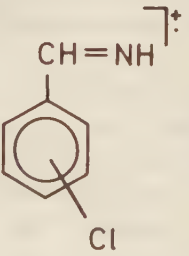
Die Ionenströme mit der stärksten Intensität sind aber nur in Ausnahmefällen dem Molekül-Ion (4d, 4e) oder dessen Protonierungsaddukt (2d) zuzuordnen. Häufig entspricht der Basispeak dem um Sauerstoff ($M^+ - 16$)- oder dem um Sauerstoff und die Hydroxylgruppe ($M^+ - 33$)- verminderten Molekül-Ion. Die Basispeaks sind den entstandenen Imidazol- oder 1-Hydroxyimidazol-Derivaten zuzuordnen (Tabelle 8).

Tabelle 8: Massendifferenzen zwischen Mol- und Basispeaks bei 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden

Verbindung	M^+	Basispeak	Interpretation
<u>2k</u>	235	219	$M^+ - 16$
<u>4f</u>	204	171	$M^+ - 33$
<u>4h</u>	238	222	$M^+ - 16$
<u>4l</u>	247	214	$M^+ - 33$
<u>5d</u>	232	216	$M^+ - 16$
<u>5l</u>	309	277	$M^+ - 32$
<u>6d</u>	294	278	$M^+ - 16$

Ebenfalls bemerkenswert sind die mit starker Intensität auftretenden Fragmentpeaks $m/e = 135$ und $m/e = 139$ bei Chlorphenyl- oder Methoxyphenyl-Derivaten (Tabelle 9).

Tabelle 9: Basispeaks von methoxyphenyl- und chlorphenyl-substituierten 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden

Verbindung	Fragment	Intensität	M ⁺	Interpretation
<u>2j</u>	135	100	220	
<u>3j</u>	135	100	282	
<u>4j</u>	135	75	234	
<u>5j</u>	135	100	296	
<u>6j</u>	135	100	358	
<u>4g</u>	139	100	238	
<u>4h</u>	139	71	238	
<u>4i</u>	139	100	238	
<u>5g</u>	139	100	300	
<u>5h</u>	139	100	300	
<u>5i</u>	139	100	300	

5.2.2 Elementarzusammensetzung

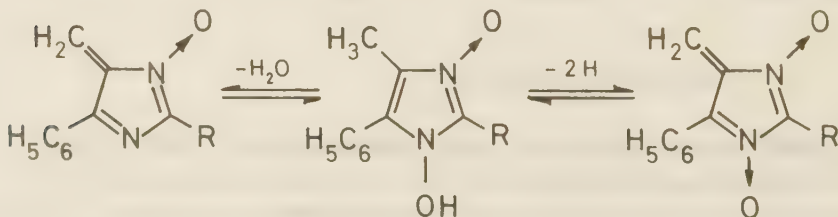
Die Ungeradzahligkeit des Molekulargewichts ist eine sichere und direkte Indikation für Stickstoff; das geradzahlige Molekulargewicht bei den Imidazol-N-Oxiden beweist das zweite Stickstoffatom im Heterocyclus. Außerdem ist das Fragment mit $m/e = 30$ charakteristisch für Stickstoff, wenn CH_2O und C_2H_6 , die beide selten vorkommen, ausgeschlossen werden können, da es keine stickstofffreien Elementkombinationen dieser Masse gibt ¹¹¹⁾. Wenn darüberhinaus $m/e = 30$ stärker als $m/e = 31$ ist, ist fast immer Stickstoff indiziert.

Das Vorhandensein von Sauerstoff ist durch die Bruchstücke M^+-16 (O), M^+-17 (OH) und M^+-18 (H_2O) einerseits, sowie durch die Fragmente M^+-30 (NO), M^+-31 (NOH), M^+-32 (O+O) und M^+-33 (O+OH) andererseits nachweisbar. Hinweise auf andere Heteroatome sind bei den Verbindungen 4g, 4h, 4i, 5g, 5h und 5i möglich, da dort "Cl-Bruchstücke" auftreten, die die charakteristische Isotopenverteilung 76 : 24 aufweisen; diese ist auch in Molekül-Ionen kleiner Intensität leicht erkennbar ¹¹²⁾.

5.2.3 Zerfallsschema

1-Hydroxyimidazol-3-oxide zerfallen im Massenspektrometer nach einem einheitlichen Schema, das durch Hochauflösung abgesichert ist (Tabelle 14). Dieses Zerfallsschema wird bewiesen durch das Fragmentierungsmuster, die Schlüsselbruchstücke und das Isotopenaufspaltungsmuster bei chlorhaltigen Verbindungen (Schema 3).

Die Fragmentierung des Molekül-Ions beginnt zunächst mit der Abspaltung eines Protons (M^+-1) und stets durch Verlust der Substituenten entweder in 1- (M^+-17) oder in 3-Stellung (M^+-16) ¹¹³⁾, beziehungsweise durch Wasserabspaltung (M^+-18). Die Abspaltung von Wasser, aber auch von zwei Wasserstoffionen, bedingt die Beteiligung der Methylgruppe bei der Stabilisierung des Imidazol-Grundsystems ¹¹⁴⁾.



Die dann folgende Bruchstückserie entsteht durch Eliminierung von NO (M^+-30) bzw. NOH (M^+-31) und durch Abspaltung zweier Sauerstoffatome (M^+-32) bzw. eines Sauerstoffatoms und der Hydroxylgruppe (M^+-33). Dieses Fragmentierungsmuster wird ausnahmslos bestätigt (Tabellen 10 und 11).

Tabelle 10: Fragmentierungsmuster von 1-Hydroxy-2-(4-nitrophenyl)-imidazol-3-oxiden (R.I. $\hat{=}$ relative Intensität)

Fragment	Abspaltung von	<u>4k</u>		<u>5k</u>		<u>6k</u>	
		m/e	R.I.	m/e	R.I.	m/e	R.I.
M ⁺	-	249	2	311	11	373	3
M ⁺ - 2	2H	247	5	309	14	371	1
M ⁺ - 16	O	233	28	295	38	357	9
M ⁺ - 17	OH	232	7	294	28	356	8
M ⁺ - 18	H ₂ O	231	6	293	30	355	1
M ⁺ - 30	NO	219	1	281	10	243	20
M ⁺ - 31	NOH	218	3	280	14	342	14
M ⁺ - 32	O+O	217	10	279	66	341	36
M ⁺ - 33	O+OH	216	13	278	21	340	7

Tabelle 11: Fragmentierungsmuster von 1-Hydroxy-2-alkyl-4(5)-methyl-5(4)-phenyl-imidazol-3-oxiden (R.I. $\hat{=}$ rel. Int.)

Fragment	Abspaltung von	<u>5b</u>		<u>5c</u>		<u>5d</u>		<u>5e</u>	
		m/e	R.I.	m/e	R.I.	m/e	R.I.	m/e	R.I.
M ⁺	-	204	4	218	3	232	11	246	9
M ⁺ - 2	2H	202	4	216	1	230	8	244	9
M ⁺ - 16	O	188	51	202	23	216	99	230	61
M ⁺ - 17	OH	187	16	201	32	215	24	229	55
M ⁺ - 18	H ₂ O	186	18	200	9	214	25	228	46
M ⁺ - 30	NO	174	2	188	19	202	4	216	3
M ⁺ - 31	NOH	173	3	187	16	201	5	215	5
M ⁺ - 32	O+O	172	17	186	41	200	14	214	12
M ⁺ - 33	O+OH	171	27	185	11	199	32	213	44

Bei der peripheren Abspaltung der Phenyl-Substituenten in 2-Stellung treten charakteristische Schlüsselbruchstücke auf. Diese sind resonanzstabilisiert und als substituierte Arylcyanate beziehungsweise Benzonitril-Derivate nachweisbar. Das verbleibende Imidazol-Bruchstück lagert sich zu einem als Azirinium-Ion formulierbaren Fragment um ¹¹⁴, das unter Abspaltung von C₂H₄ weiter zerfallen kann (Tabellen 12 und 13).

Die beschriebenen Bruchstücke werden bei den chlorhaltigen Verbindungen zusätzlich durch das Isotopen-Aufspaltungsmuster von 76 : 24 bestätigt (Tabelle 14; Abbildung 8).

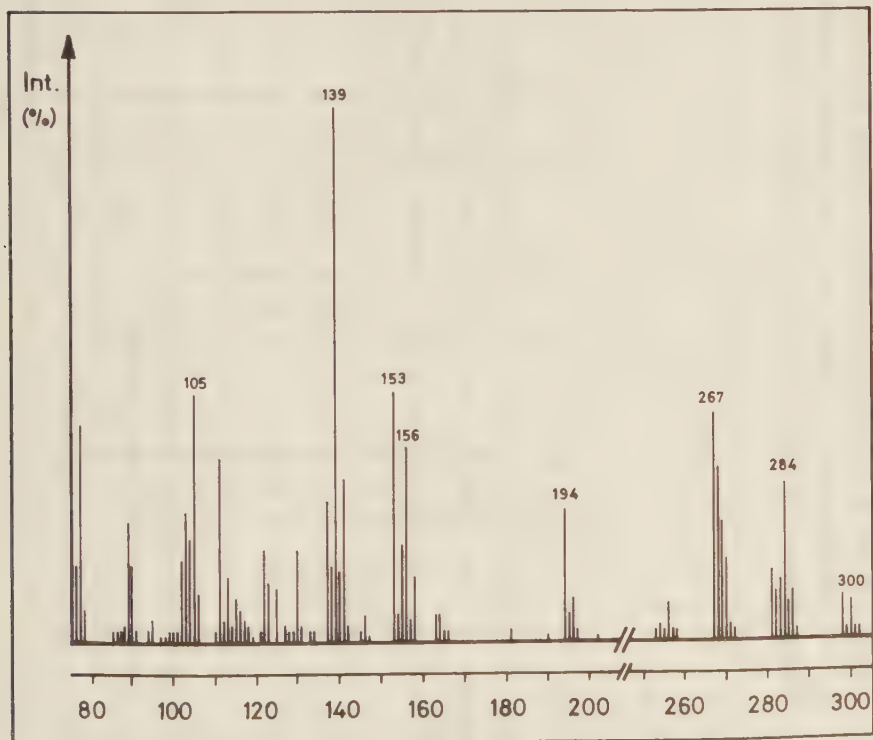
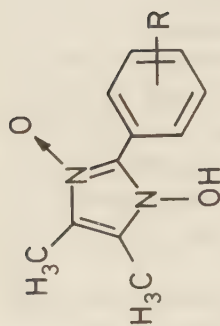


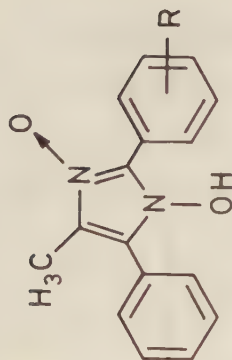
Abbildung 8: Massenspektrum von 2-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenyl-imidazol-3-oxid (5i)

Tabelle 12: Vergleich der Schlüsselbruchstücke einiger 1-Hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxide mit einer substituierten Phenylgruppe in 2-Stellung (R.I. $\hat{=}$ relative Intensität)



Schlüssel- Bruchstück	<u>4g</u> R $\hat{=}$ Cl-(o) m/e R.I.		<u>4h</u> R = Cl-(m) m/e R.I.		<u>4i</u> R = Cl-(p) m/e R.I.		<u>4j</u> R = OCH ₃ m/e R.I.		<u>4k</u> R = NO ₂ m/e R.I.		<u>4l</u> R = N(CH ₃) ₂ m/e R.I.	
	m/e		m/e		m/e		m/e		m/e		m/e	
R-C ₆ H ₄ -CNO	153	41	153	31	153	89	149	32	164	11	162	17
R-C ₆ H ₄ -CN	137	29	137	27	137	31	133	36	148	3	146	52
C ₆ H ₄ -CN	102	42	102	19	102	15	102	9	102	7	102	18
R-C ₆ H ₄	111	22	111	32	111	36	107	10	122	1	120	7
(CH ₃) ₂ C ₂ N-OH	85	7	85	3	85	1	85	3	85	1	85	3
(CH ₃) ₂ C ₂ N	68	7	68	4	68	3	68	10	68	3	68	14

Tabelle 13: Vergleich der Schlüsselbruchstücke einiger 1-Hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenyl-imidazol-3-oxide mit einer substituierten Phenylgruppe in 2-Stellung
(R.I. $\hat{=}$ relative Intensität)



Schlüssel- Bruchstück	<u>5g</u> R = Cl-(o)		<u>5h</u> R = Cl-(m)		<u>5i</u> R = Cl-(p)		<u>5j</u> R = OCH ₃		<u>5k</u> R = NO ₂		<u>5l</u> R = N(CH ₃) ₂	
	m/e	R.I.	m/e	R.I.	m/e	R.I.	m/e	R.I.	m/e	R.I.	m/e	R.I.
R-C ₆ H ₄ -CNO	153	49	153	54	153	46	149	51	164	50	162	6
R-C ₆ H ₄ -CN	137	25	137	34	137	26	133	25	148	14	146	23
C ₆ H ₄ -CN	102	27	102	15	102	15	102	3	102	23	102	10
R-C ₆ H ₄	111	22	111	37	111	34	107	10	122	60	120	5
(CH ₃ C ₆ H ₅)C ₂ N-OH	147	2	147	1	147	1	147	1	147	3	147	12
(CH ₃ C ₆ H ₅)C ₂ N	130	31	130	27	130	17	130	1	130	6	130	14

Tabelle 14: Chlorhaltige Fragmente von 2-(4-Chlorphenyl)-
1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenyl-imidazol-
3-oxid (5i)

Bruttoformel	Berechn. Masse	Gefundene Masse		Zuordnung
		Messung 1	Messung 2	
$C_{16}H_{13}^{35}ClN_2O_2$	300.0663	300.0746	300.0617	M^+
$C_{16}H_{13}^{37}ClN_2O_2$	302.0633	302.0690	302.0588	
$C_{16}H_{11}^{35}ClN_2O_2$	298.0507	298.0695	298.0469	$M^+ - 2H$
$C_{16}H_{11}^{37}ClN_2O_2$	300.0477	300.0423	-	
$C_{16}H_{13}^{35}ClN_2O$	284.0714	284.0660	284.0834	$M^+ - O$
$C_{16}H_{13}^{37}ClN_2O$	286.0684	-	286.0798	
$C_{16}H_{12}^{35}ClN_2O$	283.0636	283.0682	283.0723	$M^+ - OH$
$C_{16}H_{12}^{37}ClN_2O$	285.0606	285.0733	285.0806	
$C_{16}H_{13}^{35}ClN_2$	268.0765	268.0694	268.0722	$M^+ - (O+O)$
$C_{16}H_{13}^{37}ClN_2$	270.0735	270.0866	270.0648	
$C_{16}H_{12}^{35}ClN_2$	267.0687	267.0582	267.0590	$M^+ - (O+OH)$
$C_{16}H_{12}^{37}ClN_2$	269.0657	269.0713	269.0647	
$C_7H_4^{35}ClNO$	152.9981	153.0068	152.9988	$Cl-C_6H_4-CNO$
$C_7H_4^{37}ClNO$	154.9951	155.0193	154.9920	
$C_7H_4^{35}ClN$	137.0032	137.0050	137.0131	$Cl-C_6H_4-CN$
$C_7H_4^{37}ClN$	139.0002	138.9908	139.0073	
$C_6H_4^{35}Cl$	111.0001	111.3679	110.8953	$Cl-C_6H_4$
$C_6H_4^{37}Cl$	112.9971	113.2640	112.9048	

5.3 INFRAROTSPEKTREN

Die IR-Spektren der 1-Hydroxyimidazol-3-oxide (KBr-Preßlinge) weisen bei Zimmertemperatur breite, wenig strukturierte Absorptionskontinua auf, denen scharfe Schwingungsbanden überlagert sind. Einige dieser scharfen Absorptionsbanden sind leicht zuzuordnen ¹¹⁵⁾. Im Bereich 2850 bis 3050 cm^{-1} beobachtet man die Valenzschwingungen, zwischen 1400 bis 1450 cm^{-1} die Deformationsschwingungen der aliphatischen Substituenten (Tabelle 15).

Am aussagekräftigsten ist das IR-Spektrum in bezug auf die Struktur des N-Oxid-Sauerstoffs, $\equiv\text{N-O}$. Aromatische N-Oxide absorbieren im Bereich 1200 bis 1300 cm^{-1} ; als Folge der NO-Valenzschwingungen findet man intensive Banden meist zwischen 1235 bis 1265 cm^{-1} (zum Vergleich: beim Pyridin-1-oxid bei 1270 cm^{-1}) ¹¹⁶⁾.

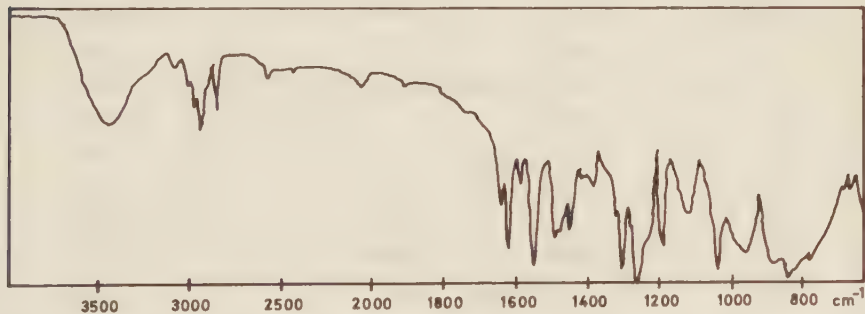


Abbildung 9: IR-Spektrum von 1-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-4,5-dimethyl-imidazol-3-oxid (4j) (KBr-Preßling)

Die im Fingerprintbereich auftretenden Valenz- (ν -), Deformations- (δ -) und Kombinationsschwingungsbanden dagegen erlauben keine eindeutige Bandenzuordnung. Dennoch ist gerade dieser Bereich von großem Aussagewert bei den Leitfähigkeitsuntersuchungen, da durch Vergleich des Fingerprintbereichs vor und nach der Messung leicht festgestellt werden kann, daß weder durch die hohen Temperaturen (bis 20 $^{\circ}\text{C}$ unter dem Zersetzungspunkt)

Tabelle 15: Valenz- und Deformationsschwingungen der aliphatischen Substituenten von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden (cm^{-1})

Verbindung	Valenzschwingungen	Deformationsschwingungen
<u>2d</u>	2875, 2935, 2960, 3120	1460
<u>2j</u>	2840, 2940, 3120	1440
<u>2k</u>	3120	1445
<u>3d</u>	2870, 2930, 2960, 3105	1445
<u>3j</u>	2840, 2940, 3140	1440
<u>4b</u>	2915	1430
<u>4c</u>	2880, 2935, 2970	1435
<u>4d</u>	2880, 2930, 2965	1430
<u>4e</u>	2875, 2930, 2960	1430
<u>4f</u>	2925	1435
<u>4g</u>	2920	1445
<u>4h</u>	2920	1445
<u>4i</u>	2920	1445
<u>4j</u>	2850, 2940, 2960, 3020	1450
<u>4k</u>	2920	1440
<u>4l</u>	2800, 2920	1440
<u>5b</u>	2925	1440
<u>5c</u>	2870, 2950, 2965	1440
<u>5d</u>	2870, 2925, 2960	1440
<u>5e</u>	2870, 2930, 2960	1450
<u>5f</u>	2925	1445
<u>5g</u>	2925	1445
<u>5h</u>	2925	1445
<u>5i</u>	2925	1445
<u>5j</u>	2840, 2935, 2960, 3000	1440
<u>5k</u>	2920	1440
<u>5l</u>	2810, 2890	1445
<u>6b</u>	3050	1445
<u>6c</u>	2880, 2940, 2980, 3060	1445
<u>6d</u>	2870, 2930, 2980, 3060	1445
<u>6e</u>	2865, 2915, 2955, 3050	1445
<u>6j</u>	2830, 2890, 2940, 3050	1445

noch aufgrund des hohen Drucks (bis 1500 at) Strukturveränderungen stattgefunden haben.

Die breiten wenig strukturierten Absorptionsbanden sind in den Spektren der mittels starker Basen erhältlichen Salze nicht mehr enthalten (Abbildungen 10 und 11).

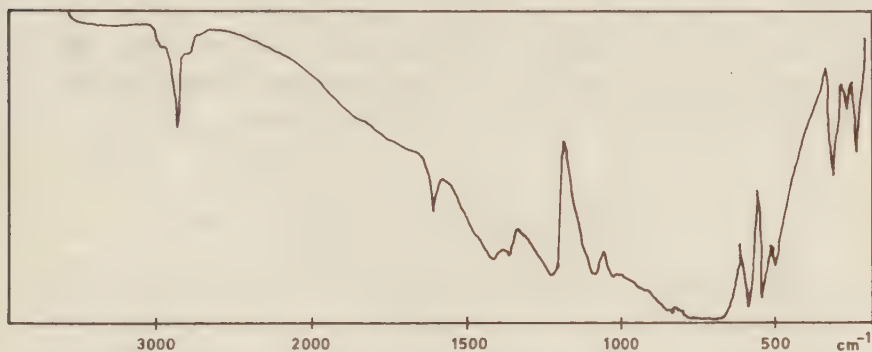


Abbildung 10: IR-Spektrum von 1-Hydroxy-2,4,5-trimethylimidazol-3-oxid (4b)

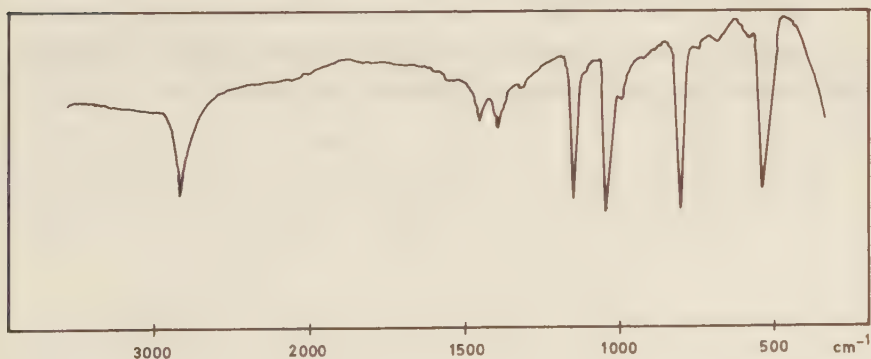


Abbildung 11: IR-Spektrum des Natriumsalzes von 1-Hydroxy-2,4,5-trimethylimidazol-3-oxid (4b)

Demnach sind die breiten Absorptionskontinua an die Existenz der durch Wasserstoffbrücken gebildeten Assoziat^{117a)} geknüpft. Dies wird auch durch Spektren sehr verdünnter Lösungen (10^{-3} bis 10^{-4} M in Tetrachlormethan) bestätigt⁶⁶⁾.

Die Lösungsspektren haben Ähnlichkeit mit den Festkörperspektren und sind assoziierten Molekülen zuzuordnen. In keinem Fall gelang es, auch nur die Andeutung einer Bande von freien OH-Gruppen bei kleinen Wellenlängen nachzuweisen. Auch dies ist ein Indiz für die ungewöhnliche Festigkeit der Wasserstoffbrückenbindungen bei 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden.

5.4 ULTRAVIOLETTSPEKTREN

Die UV-Spektren der 1-Hydroxyimidazol-3-oxide weisen keine unerwarteten Absorptionsmaxima auf. Die Absorptionsbande des Grundgerüsts bei 220 bis 240 nm kann auf einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der C=N-Gruppe zurückgeführt werden^{117b)}. Weiterhin zeigt das Imidazol-3-oxid eine intensive Bande bei 200 bis 204 nm^{117c)}. Substitution durch auxochrome und chromophore Gruppen verstärken die Absorptionsbanden und verschieben sie nach längeren Wellenlängen^{117d,e)}.

Zum Vergleich mit den erhaltenen Leitfähigkeitswerten (Kap. 7) sind die Daten tabellarisch aufgeführt (Tabelle 16).

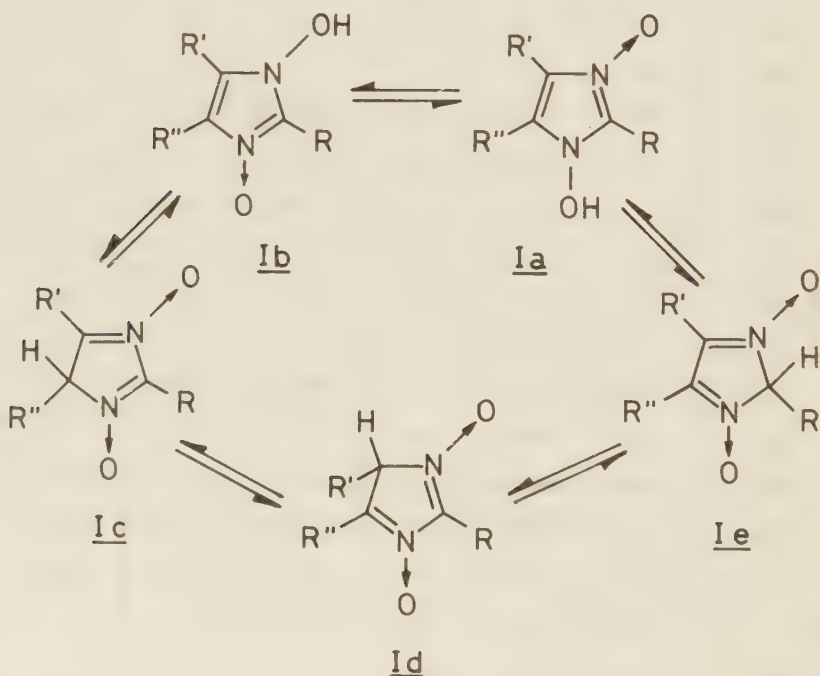
Tabelle 16: UV-spektroskopische Daten von 1-Hydroxy-
imidazol-3-oxiden

Verbindung	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ
<u>2d</u>	-	-	(211)	(6000)	221	7500
<u>2j</u>	202	14500	(208)	(13400)	278	20700
<u>2k</u>	200	16500	221	11100	301	14500
<u>3d</u>	204	19100	-	-	248	13000
<u>3j</u>	199	33200	(215)	(21800)	288	26500
<u>3k</u>	201	38900	243	16500	315	13800
<u>4d</u>	-	-	(209)	(4000)	227	7400
<u>4j</u>	202	13500	(210)	(11900)	281	20800
<u>4k</u>	201	15000	224	11000	311	13500
<u>5d</u>	203	17800	-	-	243	14200
<u>5j</u>	201	28200	(213)	(20100)	288	25100
<u>5k</u>	201	31000	235	16300	320	14600
<u>6d</u>	203	29500	222	18800	248	16300
<u>6j</u>	202	45400	(217)	(26700)	289	29400
<u>6k</u>	201	40400	222	24300	335	15200

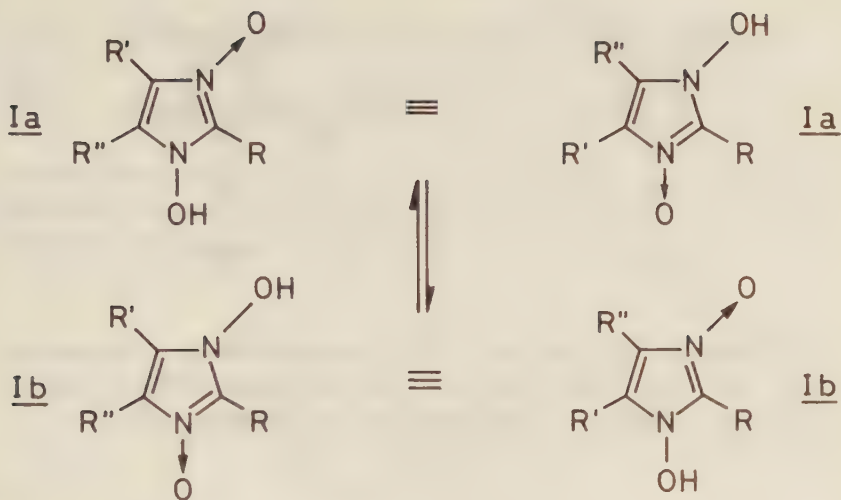
6 CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

6.1 TAUTOMERIE

Wie bereits in Kapitel 4.1 und 5.1.3 erwähnt, liegen die 1-Hydroxyimidazol-3-oxide in tautomeren Formen vor. Dabei sind die 1,3-, 1,4-, 2,4-, 2,5- und 3,5-Imidazol-Ringsysteme theoretisch möglich (Ia-e):



Die Tautomeren Ib und Ia stellen π -elektronenreiche Heteroaromaten dar und sind also energetisch stabiler als die 2H-, 4H- oder 5H-Imidazol-1,3-dioxide. Dennoch sind diese Tautomeren (Ic-e) als Derivate teilweise existent und isolierbar⁶⁴⁾, wogegen sich die bisher beschriebenen Tautomeriegleichgewichte stets nur auf die Verbindungen Ia und Ib bezogen^{62,72,85)}.

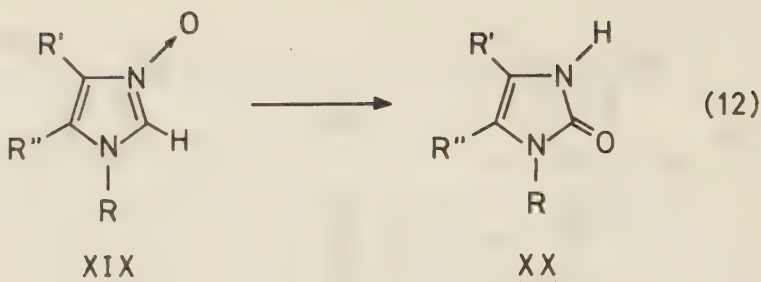


Diese Tautomerie läßt sich an Hand der Symmetrie des Fünfrings bei Derivaten mit $R' = R''$ $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen; ferner zeigen die tautomeren Verbindungen Ia und Ib im Massenspektrum den gleichen Abbau.

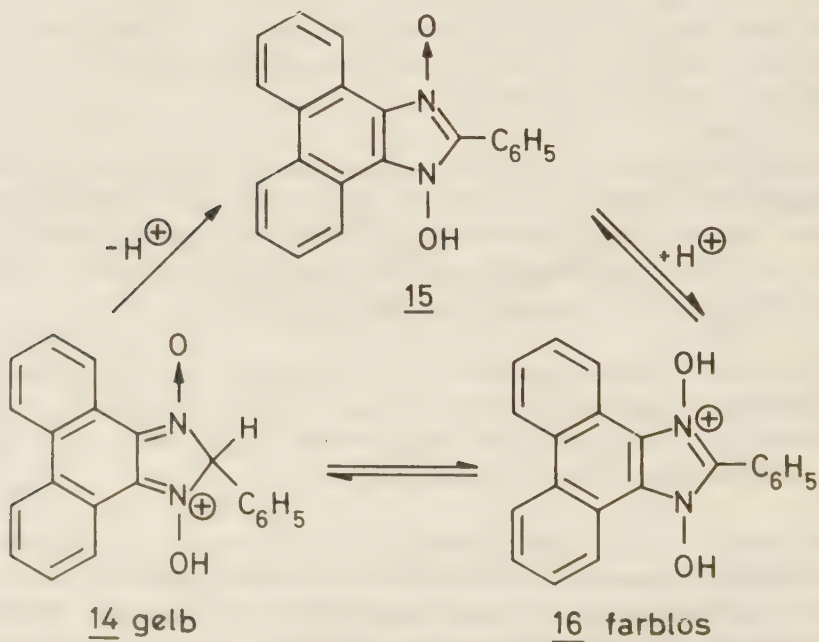
Von den tautomeren Verbindungen Ia-e läßt sich außer den Formen Ia und Ib auch die Ie-Form isolieren; diese allerdings nur als Salz. So ist das Hydrochlorid von 1-Hydroxy-2-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-3-oxid beschrieben worden, das in Form der Tautomeren 14 und 16 isoliert wurde ⁶⁴⁾ (Seite 71).

14 konnte als Zwischenprodukt bei der Synthese von 1-Hydroxy-2-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-3-oxid und als Nebenprodukt bei der Darstellung von 3-Phenyl-3H-phenanthro[9,10-c]1,2,5-oxadiazin-4-oxid erhalten werden.

Im Gegensatz zu 1-Hydroxy-imidazol- und 1-Hydroxy-benzimidazol-3-oxiden ⁶²⁾ lagern sich in 2-Stellung unsubstituierte Imidazol- und Benzimidazol-3-oxide beim Stehen oder Erhitzen in Lösung in die entsprechenden Imidazolone-(2) und Benzimidazolone-(2) um (Gl. 12).



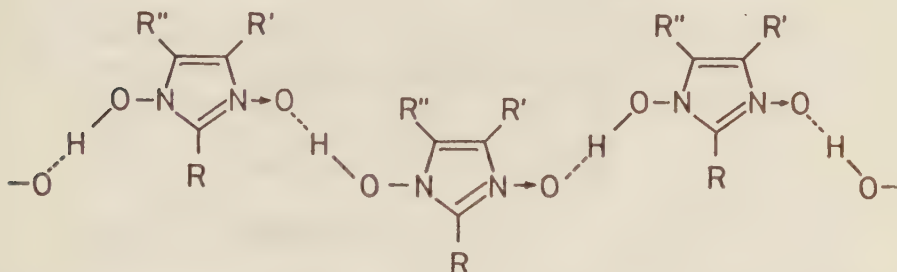
Die Umlagerung verläuft bei 1-Alkyl(aryl)imidazol-3-oxiden so rasch, daß bisher alle Versuche, sie zu synthetisieren, stets nur zu den 1-Alkyl(aryl)imidazolonen-(2) führten ¹¹⁸⁾.



6.2 OLIGOMERE UND POLYMERE 1-HYDROXYIMIDAZOL-3-OXIDE

6.2.1 Wasserstoffbrückenbindung

1-Hydroxyimidazol-3-oxide bilden durch die Protonen-Donator-Gruppe OH und die N-oxidische Protonen-Akzeptor-Gruppe leicht Wasserstoffbrückenbindungen aus.



Die gute Löslichkeit von 1-Hydroxy-2,4,5-trimethylimidazol-3-oxid (4b) in Chloroform gestattet die Untersuchung der Assoziatbildung über Wasserstoffbrücken durch Leitfähigkeitsmessungen^{66,92}. In unpolaren Lösungsmitteln werden bei Stromdurchgang polymere Ionen durch Protonenübertragungen zwischen den Assoziaten gebildet. Zur Leitfähigkeit trägt dann nicht nur die Bewegung der Ionen im Lösungsmittel bei, sondern darüber hinaus die Ladungsdelokalisierung in den Ionen selbst und die Protonenübertragung zwischen geladenen und elektrisch neutralen Assoziaten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen beweisen die Abhängigkeit des mittleren Teilchengewichts von der Konzentration (Abbildung 12), und gestatten einen Einblick in den Mechanismus des Ladungstransports.

6.2.2 Mechanismus des Ladungstransports

Bei niedrigen Konzentrationen sind die Assoziate von 1-Hydroxy-2,4,5-trimethylimidazol-3-oxid (4b) cyclische Trimere (Abb. 13),

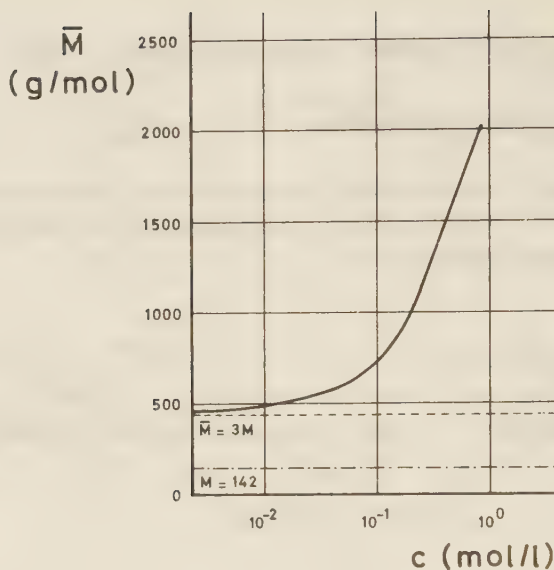


Abbildung 12: Abhängigkeit des mittleren Teilchengewichts $\bar{M}$ der Assoziante von 4b in Chloroform von der Konzentration c (37°C)



Abbildung 13: Cyclische Trimere von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden bei höheren cyclische und offene Oligomere (Abbildung 14) und





Abbildung 14: Cyclische und offene Oligomere von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden

bei hohen Konzentrationen kettenförmige Polymere (Abbildung 15 in ausführlicher und Kurzschreibweise).

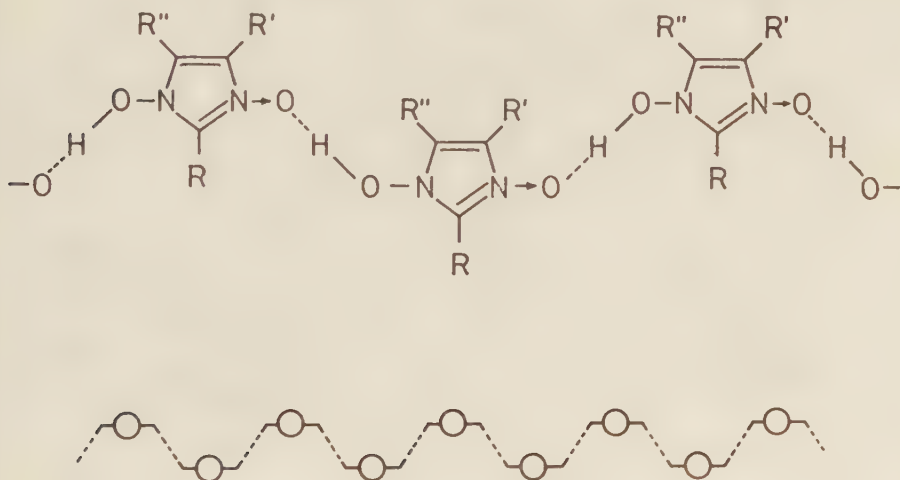
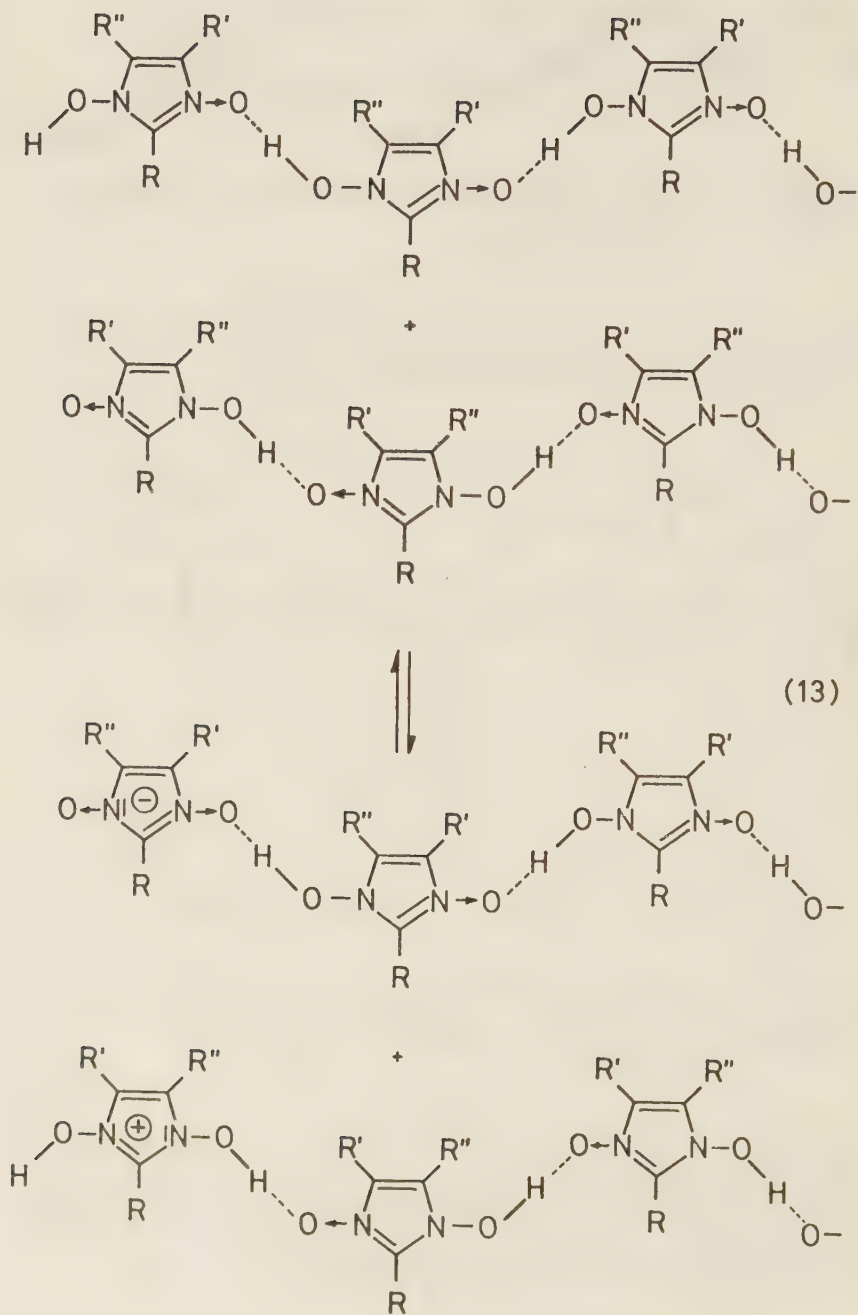


Abbildung 15: Kettenförmige Polymere von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden

Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Protonenübertragung zwischen den Polymeren hervorgerufen, wobei die Ladungsträger polymere Kationen AH_2^+ und Anionen A^- sind, die sich aus elektrisch neutralen Polymeren AH bilden (Gl. 13).

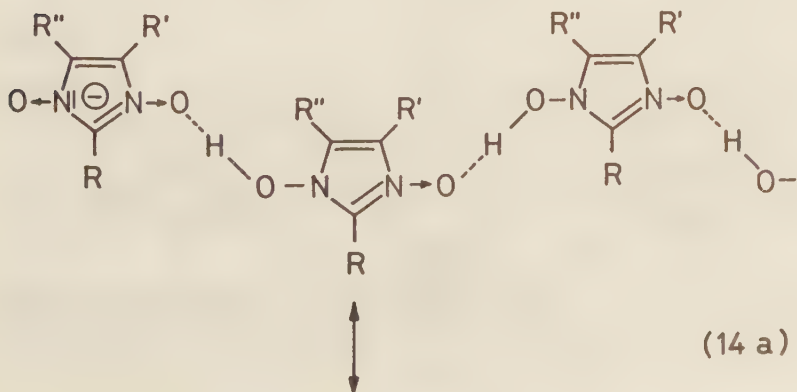


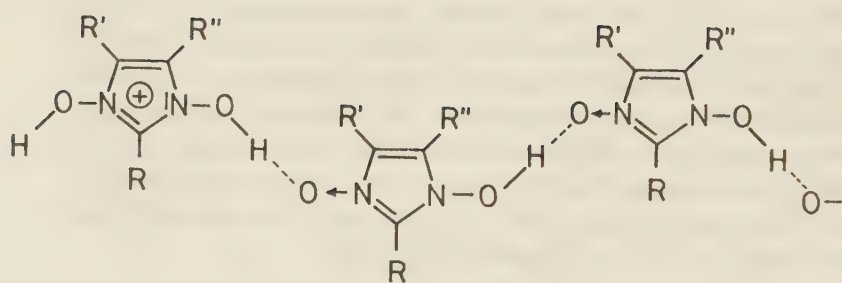
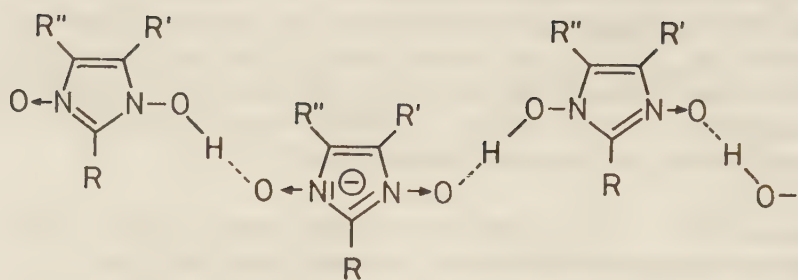
Bei diesen kettenförmigen Assoziaten kann ein polymeres Kation bzw. Anion jeweils nur ein Überschuß- bzw. Defekt-Proton enthalten, AH_2^+ und A^- sind einfach positiv bzw. negativ geladen. Die Ladungen sind in den polymeren Ionen nicht an den endständigen Molekülen lokalisiert. Sie sind in den Polymeren frei verschiebbar (Gleichungen 14a und 14b).

Vereinfacht - in Form chemischer Gleichungen - läßt sich der Ladungstransport zwischen den polymeren Ionen AH_2^+ bzw. A^- und den neutralen Assoziaten AH folgendermaßen formulieren:

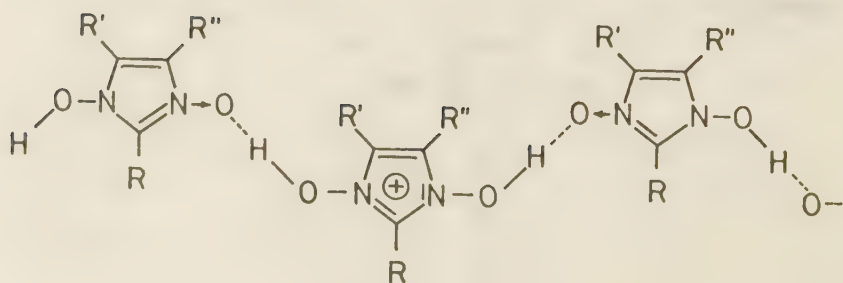


Die hier beschriebenen Leitfähigkeitsuntersuchungen in Chloroform-Lösungen sollen die stark ausgeprägte Neigung zur Bildung von außergewöhnlich festen Wasserstoffbrückenbindungen unterstreichen. Die hier beschriebenen Untersuchungen unterscheiden sich - von der theoretischen Grundlage her gesehen - von den in Kapitel 7 durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen im Festkörper grundsätzlich. Dort beruht der Ladungstransport auf Elektronen-, hier auf Ionenleitung. Bei Ionenleitung werden Elektrodenprozesse erwartet (von denen in der erwähnten Arbeit ⁹²⁾ keine Angaben gemacht sind), bei Elektronenleitung sind diese bisher nicht beobachtet worden.



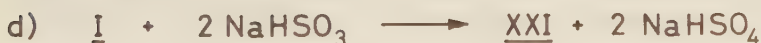
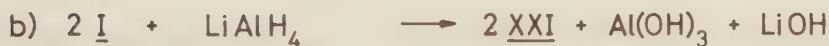
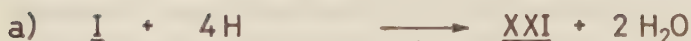
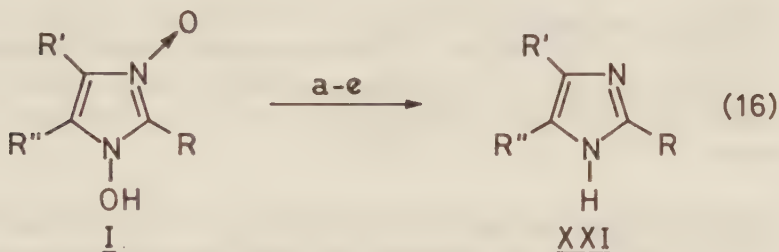


(14 b)



6.3 REAKTIONEN VON 1-HYDROXYIMIDAZOL-3-OXIDEN

6.3.1 Mit Reduktionsmitteln



Raney-Nickel. Die Reduktion der 1-Hydroxyimidazol-3-oxide zu den entsprechenden Imidazolen wird in einer Hydrierbirne mit frisch aus alkalischem Methanol gefällten Raney-Nickel vorgenommen und führt zum berechneten Verbrauch an Wasserstoff ^{64,73}) (Gl. 16a).

Lithiumaluminiumhydrid. Bei der Reduktion mit LiAlH_4 ist das Doppelte der äquimolaren Menge an I erforderlich. Die Reaktion wird in Tetrahydrofuran durchgeführt und liefert das Imidazol-

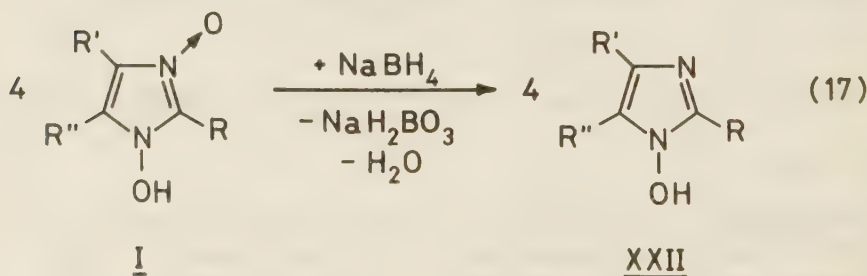
Derivat ⁶⁴⁾ (Gl. 16b). N-Oxide anderer Heterocyclen können dabei auch mit guter Ausbeute auf der N-Hydroxy-Stufe stehen bleiben ¹¹⁹⁾.

Phosphortrihalogenide. Kochen von I mit PCl_3 in Chloroform führt auch zu Imidazolen ⁷³⁾. Die stufenweise Reduktion bis zur Hydroxy-Stufe ist für andere heterocyclische N-Oxide beschrieben, führt aber nur in Ausnahmefällen zu isolierbaren Produkten ¹²⁰⁾ (Gl. 16c).

Schwefel-IV-Verbindungen. Schwefeldioxid und Sulfit-Ionen eignen sich vielfach zur Reduktion von N-Oxiden. So kann 1-Hydroxy-2,4,5-trimethylimidazol-3-oxid mit einem fünffachen Überschuß an wäßriger NaHSO_3 -Lösung durch Kochen unter Rückfluß zum 2,4,5-Trimethylimidazol reduziert werden ⁷²⁾ (Gl. 16d).

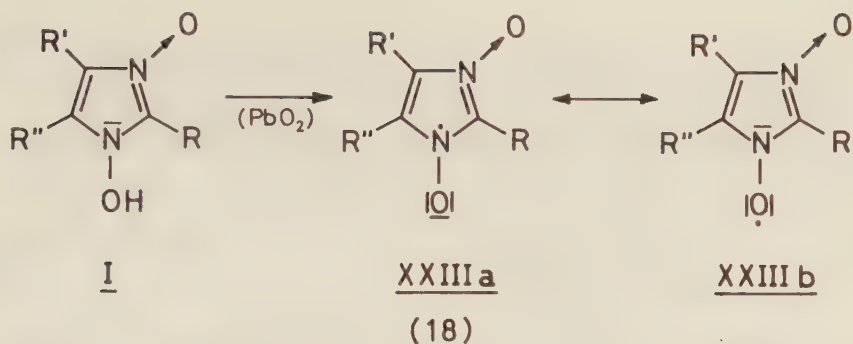
Metall und Säure. Reduktion von I mit Zink und Eisessig liefert XXI ⁷³⁾ (Gl. 16e).

Natriumborhydrid. Bei der Reduktion mit NaBH_4 bleibt die Umsetzung auf der Stufe des 1-Hydroxyimidazol-Derivats stehen (XXII) ⁸⁶⁾ (Gl. 17).



6.3.2 Mit Oxidationsmitteln

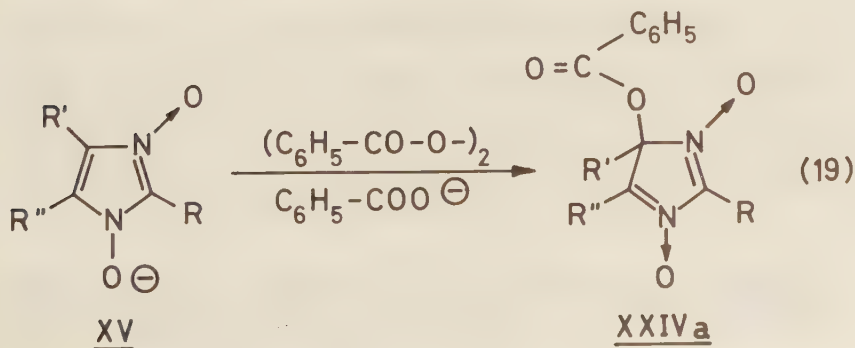
Bleioxid. Mit PbO_2 , wie auch mit alkalischer $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung, lassen sich aus den 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden Radikale herstellen ^{63,121,122)} (Gl. 18).



Die Radikale können ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden ⁶³⁾. Bei entsprechenden eigenen Versuchen wurde eine Lösung in Toluol gewählt, zu der das Oxidationsmittel, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und NaOH, gegeben wurde. Das ESR-Spektrum zeigte jedoch die erwartete Radikalbildung nicht an. Die Gründe hierfür liegen in erster Linie in der kurzen Lebensdauer dieser Radikale, die eine Vermessung in weniger als einer Sekunde nach dem Vereinigen der Reagenz-Lösungen erforderlich macht ⁹⁴⁾. Dies kann nur in einer Strömungsapparatur geschehen, die jedoch nicht zur Verfügung stand.

Bleitetetraacetat, Silberoxid. Oxidationen mit Bleitetraacetat und Silberoxid ¹²³⁾ führen zum gleichen Ergebnis ⁸⁸⁾.

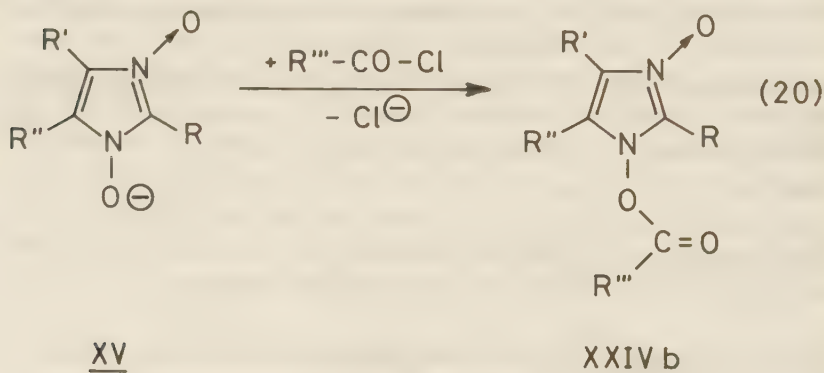
Persäuren und Peroxide. Persäuren und Peroxide sind geeignet, manche Heterocyclen in die entsprechenden N-Oxide zu über-



führen ¹²⁴⁾. Ihr Vermögen, mit 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden zu reagieren, beschränkt sich auf die Umsetzung der Natriumsalze mit Dibenzoylperoxid zu 4-Benzoyloxy-4H-imidazol-1,3-dioxiden ¹²⁵⁾ (Gl. 19).

6.3.3 Mit Säuren und Basen

Wie bereits in Kapitel 4.4 ausführlich beschrieben, können die 1-Hydroxyimidazol-3-oxide mit Säuren und Basen unter Salzbildung reagieren (Gl. 10). Aus den Natriumsalzen lassen sich durch Umsetzung mit Säurehalogeniden 1-Acyloxy-Verbindungen herstellen ¹²⁵⁾ (Gl. 20).

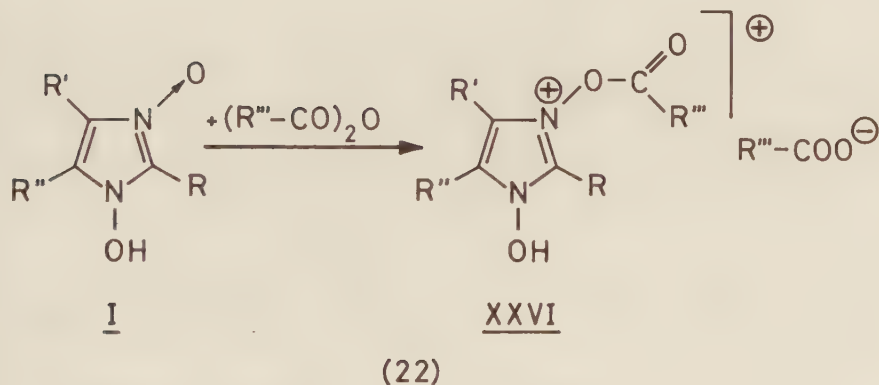
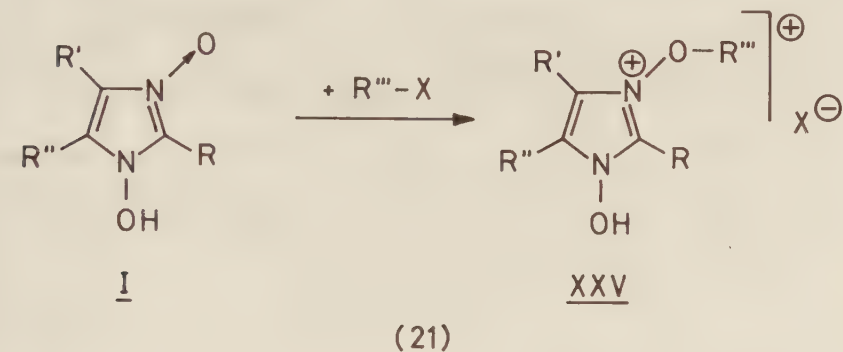


6.3.4 Mit elektrophilen Reagenzien

Alkylierung. Setzt man 1-Hydroxyimidazol-3-oxide mit Alkylhalogeniden um, so erhält man die alkylierten Derivate. Der elektrophile Angriff des Alkylrestes findet am Sauerstoffatom des N-Oxids statt. Es entstehen 3-Alkoxy-Derivate (XXV) in Form der reaktiven Ammoniumverbindungen ¹²⁴⁾ (Gl. 21).

Acylierung. Durch Umsetzung mit Anhydriden bilden sich die entsprechenden 3-Acyloxy-Derivate (XXVI). Diese sind jedoch auf-

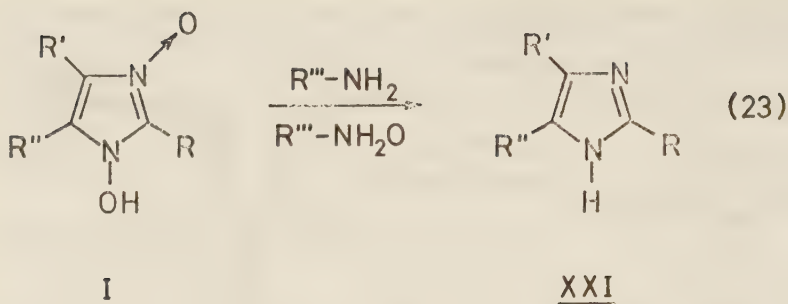
grund ihrer Reaktivität nur in seltenen Fällen isolierbar ¹²⁴⁾
(Gl. 22).



6.3.5 Mit nucleophilen Reagenzien

Die Hydrierung mit Raney-Nickel, mit komplexen Hydriden, mit Schwefel-IV-Verbindungen und mit Phosphortrihalogeniden wurde bei den Reaktionen mit Reduktionsmitteln bereits beschrieben. Reduzierend wirken auch Trialkyl- und Triaryl-phosphin und Trialkyl- und Triaryl-phosphorigsäureester, deren Anwendung ebenfalls zu Imidazol-Derivaten führt ¹²⁴⁾.

Amine. Mit Aminen entstehen bei höheren Temperaturen (160 °C) unter Desoxidation der 1-Hydroxy-Gruppe ¹²⁶⁾ und des 3-N-Sauerstoffs ¹²⁴⁾ Imidazole (XXI) (Gl. 23).



6.4 BIOLOGISCHE WIRKUNG

Während die Imidazol- und Benzimidazol-Derivate aus dem breiten Spektrum der Pharmazeutika und Pestizide nicht mehr wegzudenken sind, stecken die Untersuchungen auf biologische Wirksamkeit der entsprechenden 1-Hydroxy-Verbindungen beziehungsweise der 3-Oxide erst in den Anfängen. Bisher ist lediglich beobachtet worden, daß 1-Hydroxyimidazole als Herbizide, Anthelmintika, Insektizide, Bakterizide, Fungizide, Coccidiostatika und Nematozide wirksam sind ¹²⁷⁾, und daß 1-Hydroxybenzimidazole beruhigende Wirkung auf das Zentrale Nervensystem ausüben ¹²⁸⁾.

1-Hydroxyimidazol-3-oxide können als Insektizide mit systemischer Wirkung eingesetzt werden, wodurch ihre Verwendung in der Landwirtschaft und im Gartenbau besonders geeignet erscheint ⁷⁵⁾. Es handelt sich dabei um die Verbindungen 4b, 4c, 4d, 4e und 4f und zusätzlich um die 2-Isopropyl-, 2-Isobutyl-, 2-Pentyl-, 2-Nonyl-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxide, die 2-Propyl-, 2-Isopropyl-, 2-Phenyl-5-äthyl-1-hydroxy-4-methylimidazol-3-oxide und das 1-Hydroxy-2,5-diisopropyl-4-methylimidazol-3-oxid ⁷⁵⁾.

7 HALBLEITEREIGENSCHAFTEN

7.1 MESSERGEBNISSE DER 1-HYDROXYIMIDAZOL-3-OXIDE

7.1.1 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Nach dem in Kapitel 2 beschriebenen Meßverfahren wurde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der dargestellten 1-Hydroxyimidazol-3-oxide gemessen. Die Meßergebnisse sind tabellarisch aufgeführt. Die Zusammenstellung der Tabellen 17 bis 24 erfolgt unter dem Gesichtspunkt, jeweils den Einfluß nur eines Parameters zu untersuchen.

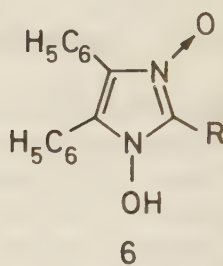
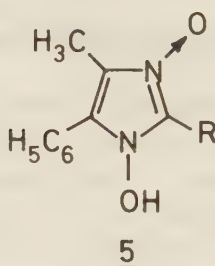
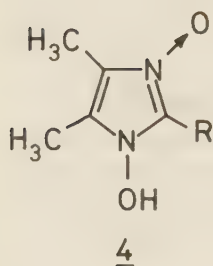
Bei unveränderten Substituenten in 4- und 5-Stellung werden die Substituenten in Position 2 variiert, um den Einfluß aufzuzeigen, den aliphatische Substituenten verschiedener Kettenlänge (Tabelle 17), ortho-, meta- und para-Substituenten an einem Phenylring (Tabelle 18), Substituenten mit + M- und - M-Effekt in p-Stellung eines Phenylringes (Tabelle 19) auf die elektrische Leitfähigkeit ausüben.

In den Tabellen 21 bis 24 bleibt der Substituent in Position 2 unverändert, während die Substituenten in Stellung 4 und 5 variiert werden. Hier soll der Einfluß von 4,5-unsubstituierten, aliphatisch, aromatisch und gemischt aliphatisch-aromatisch substituierten 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden untersucht werden, wenn der unverändert gebliebene Substituent ein Aliphath (Tabellen 23 und 24), ein Aromat mit + M-Effekt (Tabelle 22) und ein Aromat mit - M-Effekt (Tabelle 21) ist.

Einfluß aliphatischer Substituenten unterschiedlicher Kettenlänge

Nach Tabelle 17 liegen die Werte für die spezifische Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur σ_{298} - mit Ausnahme der Verbindungen 5e und 6e - im Bereich von 10^{-11} bis $10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Diese Werte sind größenordnungsmäßig mit denen anderer Autoren für Imidazol-Derivate vergleichbar ^{61,129}. Beim Übergang vom

Tabelle 17: Leitfähigkeitswerte der 2-Alkyl-1-hydroxyimidazol-3-oxide



Ver- bin- dung	Substituent R =	σ_{298} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_o ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E_A (eV)	r
<u>4b</u>	CH ₃	$5.7 \cdot 10^{-12}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	1.12	0.99
<u>4c</u>	C ₂ H ₅	$9.9 \cdot 10^{-12}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	0.91	0.99
<u>4d</u>	C ₃ H ₇	$1.6 \cdot 10^{-12}$	$6.0 \cdot 10^1$	1.61	0.97
<u>4e</u>	C ₄ H ₉	$4.9 \cdot 10^{-13}$	$6.6 \cdot 10^6$	2.27	0.96
<u>5b</u>	CH ₃	$9.4 \cdot 10^{-15}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	1.41	0.99
<u>5c</u>	C ₂ H ₅	$3.4 \cdot 10^{-12}$	$5.1 \cdot 10^{-1}$	1.33	0.99
<u>5d</u>	C ₃ H ₇	$2.4 \cdot 10^{-16}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	1.76	0.98
<u>5e</u>	C ₄ H ₉	$2.4 \cdot 10^{-17}$	$4.1 \cdot 10^0$	2.04	0.99
<u>6b</u>	CH ₃	$7.2 \cdot 10^{-13}$	$2.3 \cdot 10^1$	1.60	0.99
<u>6c</u>	C ₂ H ₅	$8.0 \cdot 10^{-16}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	1.56	0.99
<u>6d</u>	C ₃ H ₇	$8.3 \cdot 10^{-16}$	$2.3 \cdot 10^0$	1.83	0.99
<u>6e</u>	C ₄ H ₉	$4.7 \cdot 10^{-18}$	$3.8 \cdot 10^3$	2.48	0.99

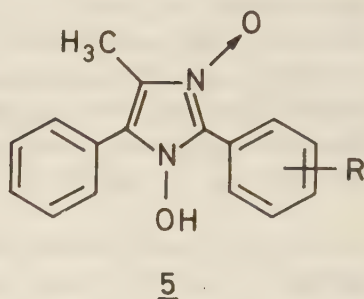
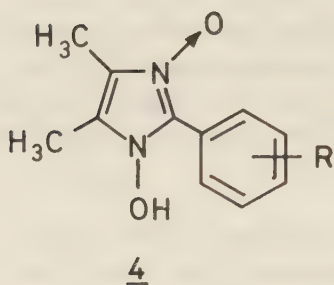
Methyl- zum Butyl-Substituenten kann generell eine Abnahme der Leitfähigkeit verzeichnet werden. Deutlich erkennbar wird dieser Zusammenhang auch durch den markanten Anstieg der Aktivierungsenergie von etwa 1 auf etwa 2 eV. Dieser Befund ist verständlich, da im Molekül ein stetig größer werdender Anteil an σ -Bindungen den Ladungstransport zunehmend behindert. Der Einfluß der Kettenverlängerung um je eine CH_2 -Gruppe kann auch aus dem Diagramm des Kompensationseffektes abgelesen werden (Abbildungen 17 und 18).

Ein Vergleich der entsprechenden Verbindungen 4, 5 und 6 läßt erkennen, daß beim Ersatz der Methylgruppen durch Phenylringe eine Abnahme der Leitfähigkeit einhergeht. Dieser Befund scheint nicht in Einklang mit der Theorie zu stehen, wonach eine zunehmende Zahl konjugierter Doppelbindungen die Leitfähigkeit erhöht. Diese widersprüchlich scheinende Abnahme der Leitfähigkeit wird aber bei allen 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden beobachtet (Tabellen 18 bis 23). Sie läßt sich damit erklären, daß die eingeführten Phenylringe mit dem Imidazol-System kein ebenes Gebilde darstellen, sondern mit zunehmender sterischer Behinderung benachbarter Substituenten auch zunehmend verdrillt werden. Diese empfindliche Störung der Konjugation macht verständlich, daß bei Einführung eines zweiten Phenylrestes die Leitfähigkeit weiter abnimmt.

Einfluß von ortho-, meta- und para-Substituenten an einem Phenylring

In Tabelle 18 fällt auf, daß der Korrelationskoeffizient der linearen Regression für die Verbindung 5g deutlich aus der Reihe fällt; dies zeigt an, daß die entsprechenden Leitfähigkeitswerte mit einer größeren Fehlerbreite behaftet sind. Weiterhin wird ersichtlich, daß die meta-Stellung als Substitutionsort am wenigsten geeignet für gute Leitfähigkeitswerte erscheint; hier werden Werte wie bei schlechten Isolatoren erreicht. Von Verbindung 5g abgesehen erkennt man, daß für die Verbesserung der Leitfähigkeit erstens als Ort der Substitution am Phenylring die para-Stellung am besten geeignet erscheint und

Tabelle 18: Leitfähigkeitswerte der 2-chlorphenylierten
1-Hydroxyimidazol-3-oxide



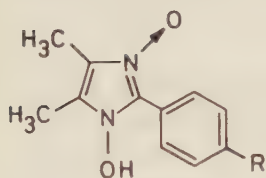
Ver- bin- dung	Substituent R =	σ_{298} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_o ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E_A (eV)	r
<u>4g</u>	Cl-(o)	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$1.3 \cdot 10^0$	1.55	0.99
<u>4h</u>	Cl-(m)	$8.1 \cdot 10^{-20}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$	1.48	0.99
<u>4i</u>	Cl-(p)	$1.9 \cdot 10^{-15}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	1.23	0.99
<u>5g</u>	Cl-(o)	$9.3 \cdot 10^{-20}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	2.05	0.91
<u>5h</u>	Cl-(m)	$4.2 \cdot 10^{-18}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	1.89	0.99
<u>5i</u>	Cl-(p)	$3.9 \cdot 10^{-17}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	1.68	0.98

zweitens, daß Chlor als Substituent einen zu geringen + M-Effekt zu haben scheint.

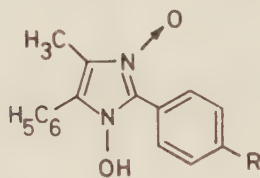
Einfluß von Substituenten mit + M- und - M-Effekt in para-Stellung eines Phenylrings

In Tabelle 19 sind die Leitfähigkeitswerte für die Verbindungen 4, 5 und 6 aufgelistet, die in Position 2 des Imidazols ein-n

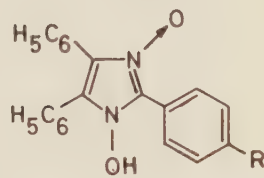
Tabelle 19: Leitfähigkeitswerte der 2-Aryl-1-hydroxyimidazol-3-oxide



4



5



6

Ver- bin- dung	Substituent R =	σ_{298} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_o ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E_A (eV)	r
<u>4f</u>	H	$1.8 \cdot 10^{-15}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	1.29	0.96
<u>4i</u>	Cl	$1.9 \cdot 10^{-15}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	1.23	0.99
<u>4j</u>	OCH_3	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$7.7 \cdot 10^{-1}$	1.52	0.99
<u>4k</u>	NO_2	$8.6 \cdot 10^{-16}$	$5.9 \cdot 10^{-1}$	1.76	0.99
<u>4l</u>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$2.0 \cdot 10^{-15}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	1.37	0.99
<u>5f</u>	H	$1.3 \cdot 10^{-14}$	$4.6 \cdot 10^0$	1.73	0.99
<u>5i</u>	Cl	$3.9 \cdot 10^{-17}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	1.68	0.98
<u>5j</u>	OCH_3	$2.1 \cdot 10^{-13}$	$7.6 \cdot 10^0$	1.61	0.99
<u>5k</u>	NO_2	$1.0 \cdot 10^{-16}$	$1.4 \cdot 10^0$	1.91	0.99
<u>5l</u>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$4.2 \cdot 10^2$	1.61	0.98
<u>6f</u>	H	$3.8 \cdot 10^{-17}$	$5.0 \cdot 10^{-1}$	1.91	0.99
<u>6j</u>	OCH_3	$7.2 \cdot 10^{-13}$	$1.3 \cdot 10^3$	1.81	0.99
<u>6k</u>	NO_2	$8.1 \cdot 10^{-15}$	$8.2 \cdot 10^2$	2.02	0.99

Phenylring tragen, dessen para-ständiges Wasserstoffatom seinerseits wieder substituiert ist. Für die Auswahl dieser Substituenten war die Erwartung maßgeblich, daß Substituenten mit + M-Effekt eine Verbesserung, solche mit - M-Effekt eine Verschlechterung der Leitfähigkeit mit sich bringen würden.

Das Vermögen, mittels induktiver oder mesomerer Effekte Elektronen anzuziehen oder abzugeben wird von der Konstanten σ der HAMMETT-Gleichung charakterisiert ¹³⁰⁾. Es wurde daher zumindest ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Substituentenkonstanten σ und den Leitfähigkeitswerten erwartet.

Diese erwarteten Befunde werden experimentell bestätigt. So kann aus den Meßdaten entnommen werden, daß Verbindungen mit + M-Effekt-Substituenten bessere Leitfähigkeits- und niedrigere Aktivierungsenergiewerte haben, als solche mit - M-Effekt; für die Verbindungen 4k, 5k und 6k werden mit 1.76, 1.91 und 2.02 eV die jeweils höchsten Werte der Aktivierungsenergie errechnet. Die graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Substituentenkonstanten σ und der Aktivierungsenergie E_A ,

Tabelle 20: Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie E_A und der Substituentenkonstanten σ_p bei 2-Aryl-1-hydroxyimidazol-3-oxiden

Substituent	σ_p	Aktivierungsenergie von Verbindung		
		<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
$N(CH_3)_2$	-0.83	1.37	1.61	-
OCH_3	-0.27	1.52	1.61	1.81
H	00	1.29	1.73	1.91
Cl	+0.23	1.23	1.68	-
NO_2	+0.78	1.76	1.91	2.02

$E_A = f(\sigma)$, zeigt eindeutig einen Zusammenhang, der qualitativ die erwarteten Ergebnisse bestätigt (Tabelle 20; Abbildung 16).

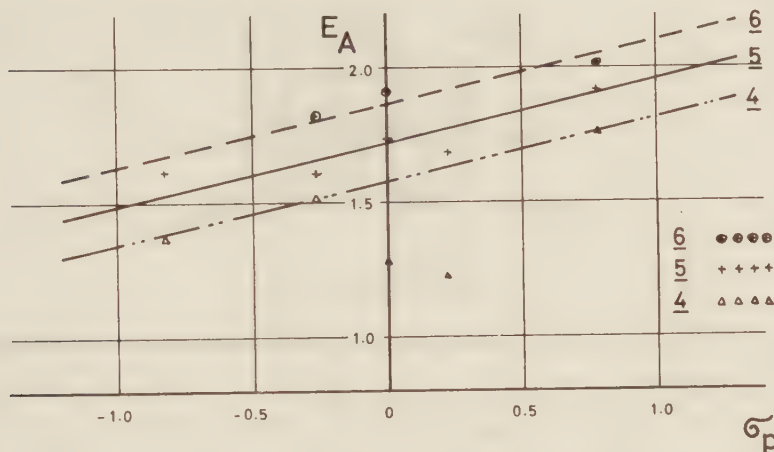


Abbildung 16: Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen E_A und σ_p bei 2-Aryl-1-hydroxyimidazol-3-oxiden

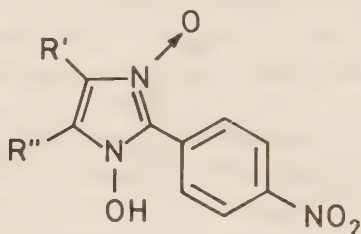
Die Abhängigkeit der Leitfähigkeitswerte vom Substituenten ist auch aus dem Diagramm des Kompensationseffektes ersichtlich (Kapitel 7.1.5).

Einfluß von Substituenten in 4- und 5-Stellung

In den Verbindungen der Tabellen 21 bis 23 werden die Substituenten in 4- und 5-Position des Imidazolrings systematisch variiert, während der Substituent in Position 2 unverändert bleibt. R' und R'' können dabei Wasserstoffatome, Methylgruppen oder Phenylringe sein.

Vergleicht man die Meßergebnisse der Tabellen 21, 22 und 23, so stellt man fest, daß der Einfluß des Substituenten in Position 2 dominierend ist; insgesamt liegen die Leitfähigkeitswerte beim p-nitrophenylierten (Tabelle 21) und beim propyl-substituierten (Tabelle 23) Imidazol-Derivat mit 10^{-14} bis $10^{-16} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Tabelle 21: Leitfähigkeitswerte der 2-nitrophenylierten
1-Hydroxyimidazol-3-oxide



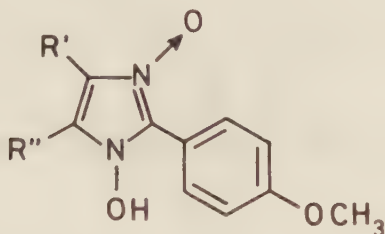
1k-6k

Ver- bin- dung	Substituenten		σ_{298} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_o ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E_A (eV)	r
	R'	R''				
<u>1k</u>	H	H	$2.4 \cdot 10^{-15}$	$3.5 \cdot 10^5$	2.27	0.99
<u>2k</u>	H	CH ₃	$1.5 \cdot 10^{-14}$	$5.1 \cdot 10^2$	1.96	0.99
<u>3k</u>	H	C ₆ H ₅	$1.4 \cdot 10^{-14}$	$3.2 \cdot 10^3$	2.06	0.99
<u>2k</u>	CH ₃	H	$1.5 \cdot 10^{-14}$	$5.1 \cdot 10^2$	1.96	0.99
<u>4k</u>	CH ₃	CH ₃	$8.6 \cdot 10^{-16}$	$5.9 \cdot 10^{-1}$	1.76	0.99
<u>5k</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	$1.0 \cdot 10^{-16}$	$1.4 \cdot 10^0$	1.91	0.99
<u>3k</u>	C ₆ H ₅	H	$1.4 \cdot 10^{-14}$	$3.2 \cdot 10^3$	2.06	0.99
<u>5k</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	$1.0 \cdot 10^{-16}$	$1.4 \cdot 10^0$	1.91	0.99
<u>6k</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	$8.1 \cdot 10^{-15}$	$8.2 \cdot 10^2$	2.02	0.99

niedrig, während die Leitfähigkeit für p-methoxyphenylierte
1-Hydroxyimidazol-3-oxide (Tabelle 22) im Bereich von
 $10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ liegt.

Substitution eines Wasserstoffatoms durch CH₃ oder C₆H₅ bewirkt
eine Erhöhung der Leitfähigkeit um etwa eine Zehnerpotenz

Tabelle 22: Leitfähigkeitswerte der 2-methoxyphenylierten
1-Hydroxyimidazol-3-oxide



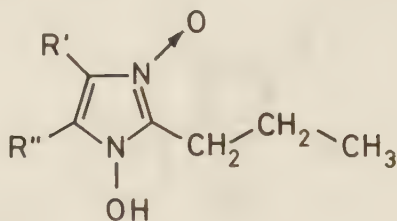
2j - 6j

Ver- bin- dung	Substituenten		σ_{298} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E_A (eV)	r
	R'	R''				
<u>2j</u>	H	CH ₃	$5.5 \cdot 10^{-13}$	$7.9 \cdot 10^2$	1.80	0.97
<u>3j</u>	H	C ₆ H ₅	$1.1 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^3$	1.91	0.99
<u>4j</u>	CH ₃	CH ₃	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$7.7 \cdot 10^{-1}$	1.52	0.99
<u>5j</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	$2.1 \cdot 10^{-13}$	$7.6 \cdot 10^0$	1.61	0.99
<u>6j</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	$7.2 \cdot 10^{-13}$	$1.3 \cdot 10^3$	1.81	0.99

(Tabelle 21). Bei der Substitution durch eine Methylgruppe ist der + I-Effekt, bei der Substitution durch einen Phenylring ist der schwache - M-Effekt für die verbesserte Leitfähigkeit verantwortlich.

Man erwartet beim Übergang vom unsubstituierten ($R' = R'' = H$) zum phenylierten ($R' = C_6H_5$) Imidazol-Derivat eine Verbesserung der Leitfähigkeit, da zu den fünf konjugierten Doppelbindungen drei weitere hinzukommen. Es kann sich aber offensichtlich nicht um ein vollständig planares Molekül handeln, da sonst die Änderung der Leitfähigkeit markanter ausfallen müßte. Diese

Tabelle 23: Leitfähigkeitswerte der 1-Hydroxy-2-propyl-imidazol-3-oxide

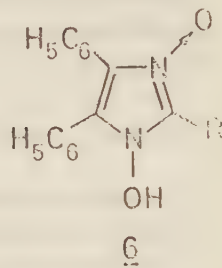
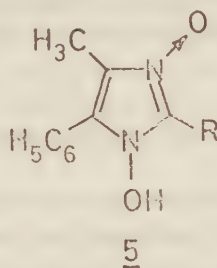
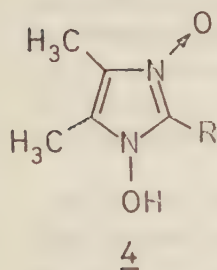


2d - 6d

Ver- bin- dung	Substituenten		σ_{298} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_o ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E_A (eV)	r
	R'	R''				
<u>2d</u>	H	CH ₃	$5.4 \cdot 10^{-16}$	$5.1 \cdot 10^1$	2.01	0.98
<u>3d</u>	H	C ₆ H ₅	$3.1 \cdot 10^{-17}$	$2.5 \cdot 10^0$	2.01	0.99
<u>4d</u>	CH ₃	CH ₃	$1.6 \cdot 10^{-12}$	$6.0 \cdot 10^1$	1.61	0.97
<u>5d</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	$2.4 \cdot 10^{-16}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	1.76	0.98
<u>6d</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	$8.3 \cdot 10^{-16}$	$2.3 \cdot 10^0$	1.83	0.99

Vermutung wird erhärtet nach der Substitution von R'' durch einen weiteren Phenylring: die benachbarten Ringsysteme beeinflussen sich gegenseitig so stark, daß die Leitfähigkeit trotz Erweiterung der konjugierten Doppelbindungssysteme durch Verdrillung der Phenylringe aus der Molekülebene niedriger liegt (Es wäre interessant festzustellen, ob die Verdrillung substituierter Phenylringe (2,2'-Nitro; 6,6'-Brom) aus der Heterocyclenebene so weit erfolgt, daß die entsprechenden Imidazol-Derivate durch Atropisomerie in optischen Antipoden erhältlich sind). Ähnliche Ergebnisse wie aus Tabelle 21 sind aus den Tabellen 22, 23 und 24 ablesbar.

Tabelle 24: Leitfähigkeitswerte der 2-Alkyl- und 2-Phenyl-
1-hydroxyimidazol-3-oxide



Ver- bin- dung	Substituent R =	σ_{298} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E_A (eV)	r
<u>4b</u>	CH ₃	$5.7 \cdot 10^{-12}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	1.12	0.99
<u>5b</u>	CH ₃	$9.4 \cdot 10^{-15}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	1.41	0.99
<u>6b</u>	CH ₃	$7.2 \cdot 10^{-13}$	$2.3 \cdot 10^1$	1.60	0.99
<u>4c</u>	C ₂ H ₅	$9.9 \cdot 10^{-12}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	0.91	0.99
<u>5c</u>	C ₂ H ₅	$3.4 \cdot 10^{-12}$	$5.1 \cdot 10^{-1}$	1.33	0.99
<u>6c</u>	C ₂ H ₅	$8.0 \cdot 10^{-16}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	1.56	0.99
<u>4d</u>	C ₃ H ₇	$1.6 \cdot 10^{-12}$	$6.0 \cdot 10^1$	1.61	0.97
<u>5d</u>	C ₃ H ₇	$2.4 \cdot 10^{-16}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	1.76	0.98
<u>6d</u>	C ₃ H ₇	$8.3 \cdot 10^{-16}$	$2.3 \cdot 10^0$	1.83	0.99
<u>4e</u>	C ₄ H ₉	$4.9 \cdot 10^{-13}$	$6.6 \cdot 10^6$	2.27	0.96
<u>5e</u>	C ₄ H ₉	$2.4 \cdot 10^{-17}$	$4.1 \cdot 10^0$	2.04	0.99
<u>6e</u>	C ₄ H ₉	$4.7 \cdot 10^{-18}$	$3.8 \cdot 10^3$	2.48	0.99
<u>4f</u>	C ₆ H ₅	$1.8 \cdot 10^{-15}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	1.29	0.96
<u>5f</u>	C ₆ H ₅	$1.3 \cdot 10^{-14}$	$4.6 \cdot 10^0$	1.73	0.99
<u>6f</u>	C ₆ H ₅	$3.8 \cdot 10^{-17}$	$5.0 \cdot 10^{-1}$	1.91	0.99

7.1.2 Korrelationskoeffizienten

Der Korrelationskoeffizient der linearen Regression läßt sich bei n Wertepaaren von y und x nach der folgenden Gleichung errechnen:

$$r = [\Sigma x \cdot y - (\Sigma x \cdot \Sigma y)/n] / ([\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2/n] \cdot [\Sigma y^2 - (\Sigma y)^2/n])^{1/2}$$

Die aufgelisteten Korrelationskoeffizienten (Tabellen 17 bis 19 und 21 bis 24) wurden maschinell berechnet. Werte von 0.95 bis 0.99 werden allgemein als gut und solche von 0.99 bis 1.00 als ausgezeichnet bezeichnet. Diese Vorstellung ist jedoch nicht zutreffend, vielmehr müssen Korrelationskoeffizienten stets in Beziehung zur Zahl der korrelierten Datenpaare gesehen werden¹³¹⁾. Unter diesem Aspekt wird verständlich, daß die Ausgleichsgeraden häufig zu 98 bis 99 % mit den gemessenen Wertepaaren korrelieren. Bei einer durchschnittlichen Zahl von 4 bis 7 Meßdaten sprechen Korrelationskoeffizienten von 0.99 bis 0.96 für gute, nicht aber für ausgezeichnete Messungen.

7.1.3 Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit

Wachsender Druck auf die Meßprobe führt im allgemeinen zu einem Leitfähigkeitsanstieg: stärkere Verdichtung des Probenmaterials und die dadurch zunehmende Überlappung der π -Orbitale benachbarter Moleküle bewirken eine erhöhte Beweglichkeit der Ladungsträger⁶¹⁾. 1-Hydroxyimidazol-3-oxide zeigen jedoch den inversen Effekt. Bei Druckerniedrigung von 2000 bis 400 at steigt die Leitfähigkeit linear um etwa eine halbe Zehnerpotenz. Die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit, $\lg \sigma = f(1/p)$, ergibt eine Gerade⁶¹⁾. Die Ergebnisse über diese anormale Druckabhängigkeit sind bis jetzt für eine exakte Interpretation nicht ausreichend¹³²⁾.

7.1.4 Abhängigkeit von der umgebenden Atmosphäre

Die Verbindung 4j wurde unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen untersucht: in Luft, unter Vakuum und unter Stickstoffatmosphäre. Wie aus Tabelle 25 ersichtlich, liegen die Leitfähigkeitswerte in Luft und unter Stickstoff in der gleichen Größenordnung. Unter Vakuum wird bei ähnlichen Leitfähig-

Tabelle 25: Leitfähigkeitswerte von 1-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (4j) unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen

Atmosphärische Bedingung	σ_{298} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E_A (eV)
Normalbedingungen	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$7.7 \cdot 10^{-1}$	1.52
Vakuum	$4.6 \cdot 10^{-13}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	1.04
Stickstoffatmosphäre	$7.4 \cdot 10^{-14}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	1.45

keitswerten ein niedrigerer Wert für die Aktivierungsenergie gefunden. Diesen Befund kann man durch die fremdgasfreie und damit bessere Verdichtung des Probenmaterials erklären; die π -Orbitale können aufgrund des engen Kontakts der Molekülebenen besser überlappen.

7.1.5 Kompensationseffekt

Der Kompensationseffekt besagt, daß nach Gleichung 1

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (1)$$

die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit mit wachsendem σ_0 linear zunimmt, beziehungsweise bei steigendem σ_{298} entsprechend abnimmt 9,133-141). Für die in Position 2 des Heterocyclus aliphatisch und aromatisch substituierten 1-Hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxide ist dieser Zusammenhang zwischen σ_0 bzw. σ_{298} und E_A in den Abbildungen 17 und 18 veranschaulicht. Man erkennt deutlich den linearen Zusammenhang zwischen den Leitfähigkeitswerten und den 1-Hydroxy-alkylimidazol-3-oxiden (Abb. 17), deren Kettenlänge um je eine CH_2 -Gruppe zunimmt. Auch bei den Aryl-Derivaten zeigen die Meßdaten den beschriebenen linearen Zusammenhang auf (Abb. 18).

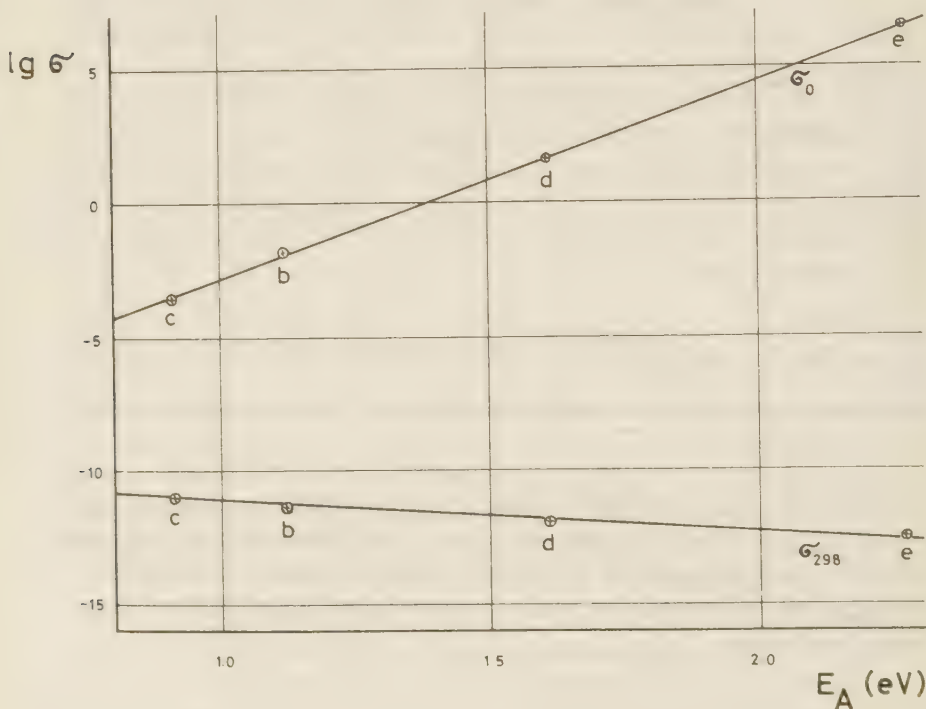


Abbildung 17: Kompensationseffekt der 2-Alkyl-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxide (Zur Bezifferung vgl. Tabelle 17)

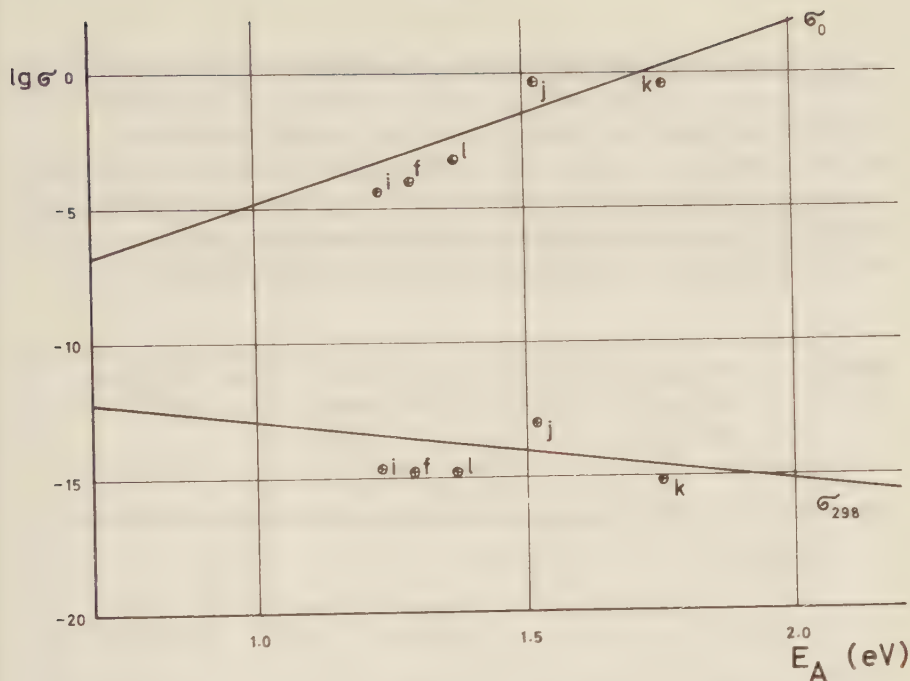


Abbildung 18: Kompensationseffekt der 2-Aryl-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxide (Zur Bezifferung vgl. Tabelle 19)

7.2 MESSERGEBNISSE AN MOLEKÜLKOMPLEXEN

Die niedermolekularen organischen Stoffe besitzen eine so geringe elektrische Leitfähigkeit, daß sie ihrem Wesen nach Dielektrika sind ⁹⁾. Eine große Stoffklasse, nämlich die π - oder Ladungsübertragungskomplexe, besitzt eine wesentlich höhere elektrische Leitfähigkeit. Bei ihnen ist die Leitfähigkeit die Folge eines besonderen Typs der Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Aus der Vielzahl der intermolekularen Verbindungen interessiert hier nur der Kreis von Komplexen, die auf der Basis aromatischer Moleküle gebildet werden und im festen Zustand über eine im Vergleich zur reinen aromatischen Ausgangssubstanz erhöhte elektrische Leitfähigkeit verfügen ^{142,143)}.

7.2.1 Donator-Akzeptor-Komplexe mit Chloranil

Zweifach sublimiertes p-Chloranil wurde im Molverhältnis 1 : 1 mit dem 2-Methyl-, 4b, und dem 2-Methoxyphenyl-Derivat, 4j, des 1-Hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxids in einer Kugelmühle 10 Minuten lang durchgemischt, anschließend über Nacht getrocknet und vermessen. Die Meßdaten gehen aus Tabelle 26 hervor.

Tabelle 26: Vergleich der Leitfähigkeitswerte von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden mit Molekülkomplexen aus Chloranil

Leitfähig- keitsdaten	<u>4b</u>		<u>4j</u>	
	Reine Verb.	D-A- Komplex	Reine Verb.	D-A- Komplex
$\sigma_{298} \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$	$5.7 \cdot 10^{-12}$	$6.2 \cdot 10^{-8}$	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$2.2 \cdot 10^{-8}$
$\sigma_{\text{O}} \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-1}$	$7.7 \cdot 10^{-1}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$
$E_{\text{A}} \text{ (eV)}$	1.12	0.79	1.52	0.51

Es zeigt sich, daß die Komplexe erheblich niedrigere Widerstände als die reinen organischen Verbindungen besitzen. Ein Vergleich ergibt eine um vier bis fünf Zehnerpotenzen bessere Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur und erheblich niedrigere Aktivierungsenergien. Die Werte beziehen sich auf polykristalline Proben.

7.2.2 Donator-Akzeptor-Komplexe mit Tetracyanochinodimethan

Durch Sublimation gereinigtes Tetracyanochinodimethan wurde in gleicher Weise wie in Kapitel 7.2.1 mit den Verbindungen 4b und

4j vermischt; diese Mischung wurde als polykristalliner Preßling vermessen. Die Meßdaten gehen aus Tabelle 27 hervor.

Tabelle 27: Vergleich der Leitfähigkeitswerte von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden mit Molekülkomplexen aus Tetracyanochinodimethan

Leitfähigkeitsdaten	<u>4b</u>		<u>4j</u>	
	Reine Verb.	D-A-Komplex	Reine Verb.	D-A-Komplex
σ_{298} ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$5.7 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-8}$	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
σ_{O} ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$9.3 \cdot 10^{-4}$	$7.7 \cdot 10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$
E_{A} (eV)	1.12	0.58	1.52	0.41

Die Werte für die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur liegen bei Tetracyanochinodimethan-Komplexen vier bis sieben Größenordnungen höher als bei den reinen Ausgangsverbindungen. Die Aktivierungsenergien liegen ebenfalls deutlich niedriger. Bei der Druckabhängigkeit zeigt sich jedoch der üblicherweise erwartete Effekt: mit steigendem Druck nimmt die Leitfähigkeit zu.

7.2.3. Pikrate

Die ^1H -NMR-Spektren der 2-(4-Chlorphenyl)- und der 2-(4-Dimethylaminophenyl)-Derivate des 1-Hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxids, 4i- und 4l-Pikrat, sowie der 2-(3-Chlorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-Derivate des 1-Hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenyl-imidazol-3-oxids, 5h- und 5i-Pikrat, zeigen Resonanzsignale, aus deren Lage man nicht auf Donator-Akzeptor-Komplexe schließen kann.

Vielmehr scheint es sich um Verbindungen mit Salzcharakter nach Art der Hydrochloride zu handeln.

Dieser Befund läßt daher Messungen der Leitfähigkeit nicht ratsam erscheinen. Weitere Untersuchungen an Pikraten über Stärke und Art der Wasserstoffbrücken könnten jedoch, ähnlich wie bei den 4-Imidazolin-2-onen ¹⁴⁶⁾, zu interessanten Ergebnissen führen.

8 EXPERIMENTELLER TEIL

8.1 GERÄTEBESCHREIBUNG

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop nach KOFLER bestimmt und sind nicht korrigiert. - Dünnschichtchromatographische Trennungen wurden auf DC-Fertigplatten (Kieselgel GF²⁵⁴ mit Fluoreszenzindikator) der Firma MERCK durchgeführt. - Die ¹H-NMR-Spektren wurden, mit TMS als innerem Standart, in allen nicht ausdrücklich vermerkten Fällen mit einem XL-100-NMR-Spektrometer der Firma VARIAN aufgenommen. - Zur Aufzeichnung der Massenspektren diente ein VARIAN-MAT-Spektrometer CH-5-D (70 eV). - Die IR-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Gerät Modell 257, die UV-Spektren mit einem BECKMANN-Spektralphotometer DK-2A gemessen. - Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin ausgeführt; für die mikroanalytischen Bestimmungen dienten ein F & M-Carbon-Hydrogen-Nitrogen-Analyzer Modell 185 und ein PERKIN-ELMER-Elemental-Analyzer Modell 240.

Für die Aufnahmen der NMR-Spektren sei Frl. W.Brauer, Frl. G. Dreke und Herrn Dr. K.Roth, der Massenspektren Frau B.Donnners, Frau M.Franke und Herrn Dr. G.Holzmann, der IR-Spektren Herrn V.Havemann, Frau E.Sommer und Frau B.Vasak und der UV-Spektren Herrn Dipl.-Chem. A.Melzer gedankt. Frau U.Kamprath und Frl. G.Witzmann möchte ich für die Anfertigung der Elementaranalysen und Frau Dr. S.Oestreich für die Versuche zur Aufnahme von ESR-Spektren danken. Mein Dank gilt auch Herrn Dipl.-Chem. H.-H.-J.Schugk für die EDV-Auswertungen der Leitfähigkeitsmessungen.

8.2 LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN

8.2.1 Apparatur

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit der dargestellten Verbindungen wird eine Apparatur verwendet, die gestattet, bei konstanter Spannung die Stromstärke in einem Preßling in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen ⁶⁰⁾. Den Aufbau der verwendeten Meßapparatur zeigt Abbildung 2 (Kap. 2.3).

Die Elektroden (3) bestehen aus gehärtetem Edelstahl mit hochpolierten, kreisrunden Kontaktflächen von 1.5 cm Durchmesser. Zwischen ihnen befindet sich die Substanz (5), die durch eine hydraulische Presse (1) mit einem Druck von 1500 at zur Tablette (5) gepreßt wird. Der Teflonring (4) verhindert das Herausrieseln der Substanz und die Verformung der zur Tablette gepreßten Probe nach der Seite hin; der Teflonring selbst wird durch einen Metallring (6) vor Verformung senkrecht zur Druckrichtung der Presse geschützt. Die Elektroden sind gegen Masse durch Glimmerplatten (2) isoliert. Mit Hilfe eines regulierbaren, netzgespeisten Mantelofens (7), der zur Vermeidung von Brummeinstreuung aus dem Netz während der Ablesung der Meßergebnisse kurzgeschlossen wird, kann die Meßanordnung auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt werden. Zur besseren Wärmeisolierung wird die Apparatur von unten und von oben mit Asbestplatten (10) abgedeckt.

Die Temperaturmessung erfolgt über einen Schreiber mit einem Thermoelement (8), das sich in dem Teflonring in einer entsprechenden Bohrung befindet. Die Strommessungen werden mit einem KNICK-Amperemeter (und einem DIGITAVO-Multimeßgerät zur Kontrolle) mit eingebauter, stabilisierter Gleichspannungsquelle von 83.6 Volt durchgeführt, das einen Meßbereich von 10^{-5} bis 10^{-12} Ampere besitzt.

8.2.2 Durchführung der Messungen

Die zu vermessende Substanz wird 24 Stunden vor der Messung in einem Achatmörser fein zerrieben und anschließend bei 1 Torr und 80 °C in einer Trockenpistole getrocknet.

Die so vorbehandelte Substanz wird zwischen die Elektroden eingebracht. Diese werden zuvor mit Diamantschleifpaste von $15 \cdot 10^{-6}$ m Korngröße poliert. Mit Hilfe der hydraulischen Presse wird die Substanz zur Tablette mit einer Dicke von 0.3 bis 0.7 mm geformt. Danach wird über den Mantelofen auf die - je nach Schmelzpunkt höchstzulässige - Temperatur hochgeheizt (durchschnittlicher Meßbereich 190 bis 50 °C) und diese etwa 30 Minuten konstant gehalten. Während der Ablesung der Strom- und Temperaturwerte wird der Mantelofen kurzgeschlossen und anschließend auf eine um 20 bis 30 °C niedrigere Temperatur eingeregelt. Die fünf bis acht erhaltenen Meßwerte werden graphisch ausgewertet.

Aus den erhaltenen Stromwerten kann die spezifische Leitfähigkeit bei einer vorgegebenen Temperatur nach Gleichung 4 berechnet werden. Trägt man die berechneten spezifischen Leitfähigkeiten logarithmisch ($\lg \sigma_T$) gegen die reziproke Temperatur ($1/T$) in einem Diagramm auf, so erhält man eine Punkteschar, durch die man eine Ausgleichsgerade legen kann. Für diese Ausgleichsgerade gilt die Beziehung 3. Aus der Steigung dieser Geraden läßt sich die Aktivierungsenergie E_A und aus dem Ordinatenabschnitt der extrapolierte Wert der Leitfähigkeit am absoluten Nullpunkt σ_0 bestimmen. Die charakteristischen Werte einer halbleitenden organischen Verbindung werden in der Literatur allgemein mit σ_{298} , σ_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und E_A (eV) angegeben.

Zur Überprüfung der Güte der Ausgleichsgeraden wird in dieser Arbeit auch der Korrelationskoeffizient der linearen Regression angegeben.

8.3 PRÄPARATIVE VORSCHRIFTEN

8.3.1 Ausgangsverbindungen

Phenylglyoxal ¹⁴⁴⁾: In eine Mischung von 500 ml Dioxan und 20 ml Wasser werden 112 g (1 mol) Selendioxid bei 60 °C unter Rühren eingetragen. Nachdem vollständige Lösung eingetreten ist, gibt man auf einmal 120 g (1 mol) Acetophenon zu und erhitzt 3 h unter Rückfluß und starkem Rühren. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Selen abfiltriert und das Dioxan unter vermindertem Druck auf dem Wasserbad vorsichtig abdestilliert. Die weitere Reinigung des Phenylglyoxals, das zur Polymerisation neigt, wird durch fraktionierte Destillation durchgeführt.

Ausb.: 53 g (40%)

Sdp. : 85 °C , 12 Torr

(Lit. ¹⁴⁴⁾ : 96 °C / 22 Torr)

4-Nitrobenzaldoxim ¹⁴⁵⁾: 15.11 g (100 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd werden mit 105 ml 2 N NaOH (210 mmol) übergossen und mit 7g (100 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in fester Form versetzt. Der Aldehyd geht mit rotgelber Farbe in Lösung. Es scheiden sich bräunlich-gelbe Kristalle ab, die in warmem Wasser gelöst werden und nach Zusatz von genügender Menge HCl spontan das 4-Nitrobenzaldoxim als Kristallbrei liefern.

Ausb. : 10.1 g (61%)

Schmp.: 128 °C

(Lit. ¹⁴⁵⁾ : 128.5 °C)

8.3.2 Allgemeine Vorschriften

Der Übersicht halber werden die dargestellten Verbindungen nach ihren Synthesewegen aufgelistet und beschrieben (Tab. 28).

Tabelle 28 : Übersicht über die verwendeten Darstellungsverfahren

A II	A III	B III	C I	C II	C III	D II	D III	E II	E III
<u>6b</u>	<u>3i</u>	<u>3d</u>	<u>4b</u>	<u>4d</u>	<u>2d</u>	<u>4f</u>	<u>2j</u>	<u>4j</u>	<u>1k</u>
<u>6c</u>	<u>3k</u>		<u>4c</u>		<u>2k</u>	<u>4g</u>	<u>4k</u>	<u>4l</u>	<u>4i</u>
<u>6d</u>	<u>6f</u>		<u>4e</u>			<u>4h</u>	<u>5b</u>		<u>4k</u>
<u>6e</u>	<u>6k</u>		<u>4e</u>			<u>4i</u>	<u>5c</u>		
<u>6j</u>						<u>4l</u>	<u>5d</u>		
						<u>5g</u>	<u>5e</u>		
						<u>5i</u>	<u>5f</u>		
						<u>5k</u>	<u>5g</u>		
							<u>5h</u>		
							<u>5i</u>		
							<u>5j</u>		
							<u>5l</u>		

Inhaltsverzeichnis

Syntheseweg nach	A II	Seite	108
Syntheseweg nach	A III	Seite	111
Syntheseweg nach	B III	Seite	115
Syntheseweg nach	C I	Seite	116
Syntheseweg nach	C II	Seite	118
Syntheseweg nach	C III	Seite	118
Syntheseweg nach	D II	Seite	120
Syntheseweg nach	D III	Seite	124
Syntheseweg nach	E II	Seite	133
Syntheseweg nach	E III	Seite	134

Syntheseweg A II. 10.5 g (50 mmol) Benzil, 6.95 g (100 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 50 mmol frisch destillierter Aldehyd werden in 60 ml Methanol gelöst, mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt und kräftig geschüttelt, wobei leichte Erwärmung der Lösung eintritt. Das Gemisch bleibt vier Tage bei Raumtemperatur stehen und wird dann am Rotationsverdampfer eingengt. Die Aufarbeitung wird bei der jeweiligen Substanz beschrieben.

1-Hydroxy-2-methyl-4,5-diphenylimidazol-3-oxid (6b)

Ansatz : 1.1 g ($\hat{=}$ 1.4 ml) Acetaldehyd.

Aufarbeit.: Das verbleibende Öl wird mit Wasser versetzt, wobei ein Niederschlag ausfällt, der abfiltriert und mit Methanol extrahiert wird.

Ausbeute : 2.4 g (36%)

Schmelzpt. : 243 °C (Zers.) (Lit.⁹⁶⁾: 155 - 157 °C)⁺

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 2.76 ppm (s, CH₃, 3H), 7.36 - 7.56 (m, arom. H, 10H).

IR-Spektrum : 1265 cm⁻¹ (NO).

Massen-Spektrum : m/e = 266 (15%, M⁺), 264 (25), 250 (61), 249 (47), 248 (25), 236 (38), 235 (22), 234 (47), 233 (41), 194 (33), 178 (25), 165 (75).

C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	(266.3)	Ber.	C 72.16	H 5.30	N 10.52
		Gef.	C 71.90	H 5.47	N 10.28

2-Äthyl-1-hydroxy-4,5-diphenylimidazol-3-oxid (6c)

Ansatz : 1.45 g ($\hat{=}$ 1.8 ml) Propionaldehyd.

Aufarbeit.: Das verbleibende Öl wird mit Wasser versetzt, wobei sich zwei Phasen bilden. Die ölige Phase wird abgetrennt, in Methanol aufgenommen und zum Sie-

⁺) Die japanisch geschriebene Literaturstelle läßt vermuten, daß der Autor den Schmelzpunkt von 1-Hydroxy-4(5)-methyl-2,5(4)-diphenylimidazol-3-oxid (5f) beschrieben hat ⁷³⁾.

den erhitzt. Durch Zugabe von Wasser und langsames Abkühlen fällt ein Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Aceton extrahiert wird.

Ausbeute : 2.5 g (36%)

Schmelzp : 261 °C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 1.48 ppm (t, J = 8 Hz, CH₃, 3H), 3.23 (q, J = 8 Hz, CH₂, 2H), 7.42 - 7.58 (m, aromat. H, 10 H).

IR-Spektrum : 1245 cm⁻¹ (NO).

Massen-Spektrum : m/e = 280 (15%, M⁺), 265 (19), 264 (97), 263 (30), 262 (20), 248 (27), 247 (57), 246 (16), 208 (20), 194 (11), 178 (17), 165 (47), 104 (100).

C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂ (280.3)	Ber.	C 72.84	H 5.75	N 9.99
	Gef.	C 72.74	H 6.02	N 9.67

1-Hydroxy-4,5-diphenyl-2-propylimidazol-3-oxid (6d)

Ansatz : 1.8 g (≅ 2.2 ml) Butyraldehyd.

Aufarbeit.: Das verbleibende Öl wird mit Wasser versetzt, wobei ein Niederschlag ausfällt, der abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert wird.

Ausbeute : 1.5 g (20%)

Schmelzp. : 235 °C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 1.08 ppm (t, J = 8 Hz, CH₃, 3H), 1.75 - 2.05 (m, J = 8 Hz, CH₂, 2H), 3.14 (t, J = 8 Hz, CH₂, 2H), 7.30 - 7.56 (m, aromat. H, 10 H).

Massen-Spektrum : m/e = 294 (10%, M⁺), 279 (20), 278 (100), 277 (28), 276 (22), 261 (40), 260 (36), 259 (46), 249 (27), 234 (41), 233 (93), 208 (16), 178 (26), 165 (56), 104 (80).

IR-Spektrum : 1265 cm⁻¹ (NO).

UV-Spektrum : ε₂₀₃ = 29500, ε₂₂₂ = 18800, ε₂₄₈ = 16300.

C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ (294.3)	Ber.	C 73.45	H 6.16	N 9.52
	Gef.	C 73.71	H 6.49	N 9.56

2-Butyl-1-hydroxy-4,5-diphenylimidazol-3-oxid (6e)

Ansatz : 2.15 g ($\approx$ 2.65 ml) Valeraldehyd.

Aufarbeit.: In der verbleibenden zähflüssigen Lösung beginnen sich Kristalle auszuscheiden. Nach einer Woche wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 1.8 g (23%)

Schmelzp. : 217 °C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (Aceton-d₆/D₂SO₄): δ = 0.96 ppm (t, J = 7 Hz, CH₃, 3H), 1.36 - 1.64 (m, J = 7 Hz, CH₂, 2H), 1.74 - 2.02 (m, J = 7 Hz, CH₂, 2H), 3.27 (t, J = 7 Hz, CH₂, 2H), 7.34 - 7.56 (m, aromat. H, 10H).

IR-Spektrum : 1265 cm⁻¹ (NO).

Massen-Spektrum : m/e = 308 (1%, M⁺), 307 (1), 293 (1), 292 (6), 241 (18), 240 (100), 223 (23), 194 (17), 193 (70), 178 (43), 165 (42), 104 (41).

C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₂	(308.4)	Ber.	C 74.00	H 6.54	N 9.09
		Gef.	C 74.07	H 6.83	N 9.04

1-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenylimidazol-3-oxid (6j)

Ansatz : 3.4 g ($\approx$ 3.05 ml) Anisaldehyd.

Aufarbeit.: Das verbleibende Öl wird mit Wasser versetzt und mit 2 N Ammoniumhydroxidlösung alkalischer gemacht. Dabei fällt ein Niederschlag, der abgesaugt und aus Methanol/Wasser (1:1) umgefällt wird.

Ausbeute : 1.7 g (19%)

Schmelzp. : 228 °C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 3.90 ppm (s, CH₃, 3H), 7.14 - 7.28 (m, aromat. H, 2H), 7.38 - 7.62 (m, aromat. H, 10 H), 7.98 - 8.12 (m, aromat. H, 2H).

Massen-Spektrum : m/e = 358 (6%, M⁺), 342 (4), 327 (28), 326 (56), 252 (27), 165 (18), 152 (46), 136 (17), 135 (100), 107 (17), 104 (20).

IR-Spektrum : 1255 cm⁻¹ (NO).

UV-Spektrum : $\epsilon_{202} = 45400$, ($\epsilon_{217} = 26700$), $\epsilon_{289} = 29400$.

$C_{22}H_{18}N_2O_3$	(358.4)	Ber.	C 73.73	H 5.06	N 7.82
		Gef.	C 73.92	H 5.19	N 7.76

Syntheseweg A III. 10.5 g (50 mmol) Benzil, 6.95 g (100 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 50 mmol Aldehyd werden in 60 ml Methanol gelöst, mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt und kräftig geschüttelt, wobei sich die Lösung erwärmt.

1-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-4(5)-phenylimidazol-3-oxid (3j)
über 3j-Hydrochlorid

Ansatz : 6.8 g ($\hat{=}$ 6.1 ml) frisch destillierter Anisaldehyd.

Aufarbeit.: Das Gemisch wird 36 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend um etwa 20 ml am Rotationsverdampfer eingengt. Über Nacht fällt im Kühlschrank ein Niederschlag, der durch weiteres Einengen der Lösung vermehrt und abgesaugt wird: 3j-Hydrochlorid.

Hydrolyse : Das 3j-Hydrochlorid wird in Methanol gelöst und mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Dabei fällt die freie Base 3j bereits im sauren Medium aus. Sie wird abgesaugt und mit Methanol ausgekocht.

Ausbeute : 8.1 g (57%)

Schmelzp. : 226 °C (Zers.)

1H -NMR-Spektrum (CD_3OD/D_2SO_4): $\delta = 3.90$ ppm (s, CH_3 , 3H), 7.12 - 7.26 (m, arom. H, 2H), 7.48 - 7.60 (m, arom. H, 3H), 7.80 - 7.92 (m, arom. H, 2H), 7.94 - 8.08 (m, arom. H, 2H), 8.01 (s, arom. H, 1H).

Massen-Spektrum : m/e = 281 (2%, M^+-1), 266 (8), 265 (8), 264 (2), 252 (5), 251 (5), 250 (22), 249 (9), 152 (38), 149 (12), 135 (76), 103 (100).

IR-Spektrum : 1260 cm^{-1} (NO).

UV-Spektrum : $\epsilon_{199} = 33200$, ($\epsilon_{215} = 21800$), $\epsilon_{288} = 26500$.

$C_{16}H_{14}N_2O_3$	(282.3)	Ber.	C 68.07	H 5.00	N 9.92
		Gef.	C 67.91	H 5.00	N 9.78

1-Hydroxy-2-(4-nitrophenyl)-4(5)-phenylimidazol-3-oxid (3k)
über 3k-Hydrochlorid

Ansatz : 7.55 g 4-Nitrobenzaldehyd.

Aufarbeit.: Beim Stehen über Nacht bei Raumtemperatur entsteht ein Kristallbrei, 3k-Hydrochlorid, der abgesaugt wird.

Hydrolyse : Das 3k-Hydrochlorid wird in Wasser aufgeschlämmt und mit viel Ammoniumhydroxyd in Lösung gebracht. Durch vorsichtiges Zusetzen von 2 N Salzsäure erniedrigt man den pH-Wert der Lösung so weit, bis die ersten - gerade wahrnehmbaren - Kristalle an freier Base auszufallen beginnen. Dann wird durch Erwärmen der Lösung Ammoniak langsam ausgetrieben, wodurch der pH-Wert der Lösung weiter sinkt und der Niederschlag an freier Base kontinuierlich wächst. Bei pH 7.27 wird der Niederschlag abgesaugt.

Ausbeute : 7.3 g (49%)

Schmelzp. : 230 °C (Zers.)

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6): $\delta = 7.44 - 7.64$ ppm (m, aromat. H, 3H), $7.82 - 8.04$ (m, aromat. H, 2H), $8.28 - 8.56$ (m, aromat. H 1+4H), 10.75 (s, OH, breit, mit D_2O austauschbar).

Massen-Spektrum : $m/e = 297$ (<1%, M^+), 281 (23), 267 (4), 266 (14), 265 (82), 264 (9), 219 (36), 167 (23), 150 (100), 121 (14), 105 (41), 104 (53).

IR-Spektrum : 1285 cm^{-1} (NO).

UV-Spektrum : $\epsilon_{201} = 38900$, $\epsilon_{243} = 16500$, $\epsilon_{315} = 13800$.

$C_{15}H_{11}N_3O_4$	(297.3)	Ber.	C 60.61	H 3.73	N 14.13
		Gef.	C 60.42	H 3.65	N 14.13

1-Hydroxy-2,4,5-triphenylimidazol-3-oxid-hydrochlorid (6f·HCl)

- Ansatz : 2.65 g ($\hat{=}$ 2.55 ml) frisch destillierter Benzaldehyd.
- Aufarbeit. : Das Gemisch bleibt zwei Tage bei Raumtemperatur stehen. In dieser Zeit scheiden sich Kristalle am Kolbenboden ab, die sich langsam vermehren und nach sechs Tagen abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert werden: 6f-Hydrochlorid.
- Ausbeute : 5.7 g (63%)
- Schmelzpt. : 195 - 198 °C (Zers.) (Lit.⁶⁴): 198 - 199 °C (Zers.))

$C_{21}H_{17}ClN_2O_2$ (364.8)	Ber.	C 69.14	H 4.70	N 7.68	Cl 9.72
	Gef.	C 68.82	H 4.81	N 7.47	Cl 10.42

1-Hydroxy-2,4,5-triphenylimidazol-3-oxid (6f)

- Hydrolyse : Die Hydrolyse erfolgt durch Auflösen des 6f-Hydrochlorids in Methanol/Wasser (1:1) unter vorsichtiger Zugabe von 2 N Ammoniumhydroxid-lösung bis genau pH 7.00. Der hierbei ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und mit Methanol extrahiert.
- Ausbeute : 3.8 g (85%) bezogen auf das Hydrochlorid 6f·HCl
- Gesamtausb.: (54%)
- Schmelzpt. : 232 - 234 °C (Zers.) (Lit.⁶⁴): 231 °C (Zers.))

¹H-NMR-Spektrum (CD_3OD/D_2SO_4): δ = 7.18 - 7.56 ppm (m, aromat. H, 13H), 8.30 - 8.44 (m, aromat. H, 2H).

IR-Spektrum : 1235 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : m/e = 328 (1%, M^+), 312 (25), 311 (6), 298 (11), 297 (11), 296 (30), 295 (37), 192 (11), 165 (26), 106 (100).

1-Hydroxy-2-(4-nitrophenyl)-4,5-diphenylimidazol-3-oxid-hydrochlorid (6k·HCl)

Ansatz : 3.78 g 4-Nitrobenzaldehyd.

Aufarbeit.: Das Gemisch bleibt vier Tage bei Raumtemperatur stehen und wird dann am Rotationsverdampfer eingengt. Dabei fällt 6k als Hydrochlorid aus.

Ausbeute : 5.5 g (54%)

Schmelzp. : 195 - 198 °C (Zers.)

$C_{21}H_{16}ClN_3O_4$	Ber.	C 61.55	H 3.94	N 10.25	Cl 8.65
(409.8)	Gef.	C 61.64	H 4.10	N 9.96	Cl 8.87

1-Hydroxy-2-(4-nitrophenyl)-4,5-diphenylimidazol-3-oxid (6k)

Hydrolyse : 3.0 g 6k-Hydrochlorid werden in Methanol/Wasser (1:1) aufgeschlämmt und mit soviel Ammoniumhydroxid versetzt, daß sich aus der Suspension eine fast klare, tiefrot gefärbte Lösung bildet. Von kleinen Mengen ungelöster Verunreinigungen wird heiß abfiltriert. Die stark ammoniakalische Lösung wird unter Rühren langsam erhitzt, wobei das Ammoniak ausgetrieben wird. Die Lösung wird langsam und kontinuierlich saurer, wobei die freie Base 6k entsprechend langsam und sauber ausfällt. Bei pH 7.19 wird der Niederschlag abgesaugt.

Ausbeute : 2.2 g (81%) bezogen auf das Hydrochlorid 6k·HCl

Gesamtausb.: (44%)

Schmelzp. : 221 °C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 7.40 - 7.72 ppm (m, aromat. H, 10H), 8.32 - 8.60 (m, aromat. H, 4H).

Massen-Spektrum : m/e = 373 (3%, M⁺), 357 (9), 356 (8), 343 (20), 342 (14), 341 (36), 340 (7), 296 (15), 267 (26), 166 (37), 103 (100).

IR-Spektrum : 1220 cm⁻¹ (NO).

UV-Spektrum : ε₂₀₁ = 40400, ε₂₂₂ = 24300, (ε₂₄₀ = 19700), ε₃₃₅ = 15200.

$C_{21}H_{15}N_3O_4$	(373.4)	Ber.	C 67.55	H 4.05	N 11.26
		Gef.	C 67.53	H 4.06	N 11.28

Syntheseweg B III. 6.7 g (50 mmol) Phenylglyoxal, 3.5 g (50 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 50 mmol Aldehydoxim werden in 60 ml Methanol gelöst, mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt, kräftig geschüttelt und anschließend 15 h unter Rückfluß gekocht. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, das verbleibende Öl in Wasser aufgenommen und mit 2 N Ammoniumhydroxidlösung versetzt.

1-Hydroxy-4(5)-phenyl-2-propylimidazol-3-oxid (3d)
über 3d-Hydrochlorid

Ansatz : 4.35 g frisch destilliertes Butyraldoxim.

Aufarbeit.: Beim Zugeben des Ammoniumhydroxids fällt ein Niederschlag aus, der abgesaugt wird: es handelt sich um 3d-Hydrochlorid.

Hydrolyse : Die Hydrolyse zur freien Base erfolgt, indem man das 3d-Hydrochlorid in Methanol/Wasser (1:1) aufschlämmt und mit soviel konz. Ammoniumhydroxid versetzt, daß sich der Niederschlag löst (pH 9.50). Dann wird die Lösung unter Rühren langsam erhitzt und das entweichende Ammoniakgas abgeleitet. Aus der langsam und kontinuierlich saurer werdenden Lösung beginnt die freie Base dadurch auszufallen. Bei pH 7.01 wird der Niederschlag abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

Ausbeute : 3.5 g (32%)

Schmelzp. : 225 °C (Zers.)

1H -NMR-Spektrum (CD_3OD/D_2SO_4): δ = 1.04 ppm (t, J = 7 Hz, CH_3 3H), 1.72 - 2.00 (m, J = 7 Hz, CH_2 , 2H), 3.08 (t, J = 7 Hz, CH_2 , 2H), 7.47 - 7.62 (m, arom. H, 3H), 7.72 - 7.87 (m, arom. H, 2H), 7.89 (s, arom. H, 1H).

Massen-Spektrum : $m/e = 218$ (9%, M^+), 202 (78), 201 (7), 200 (11), 187 (6), 186 (17), 185 (19), 174 (15), 173 (31), 157 (100), 116 (25), 104 (80).

IR-Spektrum : 1265 cm^{-1} (NO).

UV-Spektrum : $\epsilon_{204} = 19100$, $\epsilon_{248} = 13000$

$C_{12}H_{14}N_2O_2$	(218.3)	Ber.	C 66.03	H 6.47	N 12.84
		Gef.	C 65.40	H 6.49	N 12.62

Syntheseweg C I. 10.11 g (100 mmol) Butandionmonoxim werden auf dem Wasserbad mit 100 mmol frisch destilliertem Aldehydoxim solange erwärmt, bis eine homogene Lösung entsteht. Das Gemisch bleibt zwei Tage bei Raumtemperatur stehen und wird dann 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das entstandene Öl mit 200 ml Äther versetzt und kräftig geschüttelt, wobei nach einiger Zeit das Rohprodukt auszufallen beginnt. Nach Stehen über Nacht im Kühlschrank wird der Niederschlag abgesaugt und umkristallisiert.

1-Hydroxy-2,4,5-trimethylimidazol-3-oxid (4b) ⁷²⁾

Ansatz : 5.91 g Acetaldehydoxim.

Ausbeute : 8.96 g (63%)

Schmelzp.: $201\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.) (Lit.⁷²⁾: $198\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): $\delta = 2.04\text{ ppm}$ (s, CH_3 , 6H), 2.26 (s, CH_3 , 3H), 16.40 (s, OH).

IR-Spektrum : 1240 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : $m/e = 142$ (46%, M^+), 141 (18), 126 (100), 125 (99), 124 (28), 112 (4), 111 (7), 110 (21), 109 (67), 84 (38), 69 (25).

2-Äthyl-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (4c) ⁷²⁾

Ansatz : 7.31 g Propionaldehydoxim.

Ausbeute : 9.53 g (61%)

Schmelzp.: $201\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.) (Lit.⁷²⁾: $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/SO₂): δ = 1.21 ppm (t, J = 7.5 Hz, CH₃, 3H), 2.13 (s, CH₃, 6H), 2.77 (q, J = 7.5 Hz, CH₂, 2H), 10.92 (s, OH).

IR-Spektrum : 1280 cm⁻¹ (NO).

Massen-Spektrum : m/e = 156 (4%, M⁺), 155 (4), 140 (13), 139 (6), 138 (5), 125 (8), 124 (2), 123 (5), 109 (3), 68 (4), 57 (7).

1-Hydroxy-4,5-dimethyl-2-propylimidazol-3-oxid (4d)

Ansatz : 8.71 g Butyraldoxid.

Ausbeute : 9.00 g (53%)

Schmelzp.: 175 °C (Zers.) (Lit.⁷⁵): 187 - 189 °C)

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 1.00 ppm (t, J = 7.5 Hz, CH₃, 3H), 1.70 - 1.96 (m, J = 8 Hz, CH₂, 2H), 2.27 (s, CH₃, 6H), 2.99 (t, J = 7.5 Hz, CH₂, 2H).

Massen-Spektrum : m/e = 170 (100%, M⁺), 169 (5), 154 (4), 153 (13), 152 (21), 140 (2), 137 (2), 134 (19), 124 (31), 109 (7), 108 (30).

IR-Spektrum : 1270 cm⁻¹ (NO).

UV-Spektrum : (ϵ ₂₀₉ = 4000), ϵ ₂₂₇ = 7400.

C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	(170.2)	Ber.	C 56.45	H 8.29	N 16.46
		Gef.	C 56.53	H 8.39	N 16.22

2-Butyl-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (4e)

Ansatz : 10.11 g Valeraldehydoxid.

Ausbeute : 11.14 g (60%)

Schmelzp.: 128 °C (Zers.) (Äthanol) (Lit.⁷⁵): 127 - 128 °C)

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 0.96 ppm (t, J = 7 Hz, CH₃, 3H), 1.22 - 1.56 (m, J = 7 Hz, CH₂, 2H), 1.56 - 1.90 (m, J = 7 Hz, CH₂, 2H), 2.24 (s, CH₃, 6H), 3.00 (t, J = 7 Hz, CH₂, 2H).

IR-Spektrum : 1255 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : m/e = 368 (24%, $2M^+$), 184 (100%, M^+), 183 (5), 168 (4), 167 (11), 166 (29), 150 (20), 125 (16), 124 (42), 108 (82).

$C_9H_{16}N_2O_2$	(184.2)	Ber.	C 58.67	H 8.75	N 15.21
		Gef.	C 58.38	H 8.64	N 15.22

Syntheseweg C II. 10.11 g (100 mmol) Butandionmonoxim werden in 100 ml Methanol gelöst, mit 6.95 g (100 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 100 mmol frisch destilliertem Aldehyd versetzt und solange gerührt bis sich alles Hydroxylaminhydrochlorid gelöst hat. Dann werden 20 ml konz. Salzsäure in einem Guß zugesetzt und das Gemisch kräftig geschüttelt, wobei es sich leicht erwärmt. Nach Stehen über Nacht wird 3 h unter Rückfluß gekocht und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen.

1-Hydroxy-4,5-dimethyl-2-propylimidazol-3-oxid (4d)

Ansatz : 7.2 g Butyraldehyd.

Aufarbeit.: Das verbleibende Öl wird mit Wasser verdünnt und mit 2 N Ammoniumhydroxidlösung alkalischer gemacht. Der Niederschlag, der bei pH 6.58 ausfällt, wird abgesaugt, mit Äthanol ausgekocht, und aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute : 6.94 g (41%)

Schmelzp. : 175 °C (Zers.) (Eisessig) (Lit.⁷⁵): 187 - 189 °C)

Analytische Daten : Siehe Syntheseweg C I unter 4d.

Syntheseweg C III. 2.2 g (25 mmol) Brenztraubenaldehydoxim-(1) und 25 mmol Aldehydoxim werden in 25 ml Methanol gelöst, mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt und kräftig geschüttelt. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen; am nächsten Tag werden weitere 5 ml Salzsäure hinzugefügt. Nach weiterem 48 stündiger.

Stehen bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das verbleibende Öl mit wenig Wasser verdünnt. Im Kühlschrank kristallisiert das Hydrochlorid aus, das abgesaugt wird, anschließend in Methanol/Wasser (1:1) aufgelöst wird und mit 2 N Ammoniumhydroxidlösung zur freien Base hydrolysiert wird.

1-Hydroxy-4(5)-methyl-2-propylimidazol-3-oxid (2d)

über 2d-Hydrochlorid

Ansatz : 2.2 g frisch destilliertes Butyraldehydoxidim.

Hydrolyse: Bei pH 7.08

Ausbeute : 2.4 g (62%)

Schmelzp.: 138 °C

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz; D₂O/D₂SO₄): δ = 0.95 ppm (t, J = 7.5 Hz, CH₃, 3H), 1.50 - 2.03 (m, J = 7.5 Hz, CH₂, 2H), 2.30 (s, CH₃, 3H), 3.03 (t, J = 7.5 Hz, CH₂, 2H), 7.35 (s, aromat. H, 1H).

Massen-Spektrum : m/e = 157 (100%, M⁺+1), 156 (7), 140 (32), 139 (8), 138 (11), 124 (3), 123 (8), 121 (24), 112 (39), 111 (54), 95 (60).

IR-Spektrum : 1210 cm⁻¹ (NO).

UV-Spektrum : (ε₂₁₁ = 6000), ε₂₂₁ = 7500.

C ₇ H ₁₂ N ₂ O ₂	(156.2)	Ber.	C 53.83	H 7.74	N 17.94
		Gef.	C 53.94	H 8.01	N 17.79

1-Hydroxy-4(5)-methyl-2-(4-nitrophenyl)imidazol-3-oxid (2k)

über 2k-Hydrochlorid

Ansatz : 4.02 g 4-Nitrobenzaldehydoxidim.

Hydrolyse : Bei pH 7.14

Ausbeute : 4.2 g (71%)

Schmelzp. : 251 °C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 2.44 ppm (s, CH₃, 3H), 7.67 (s, H), 8.12 - 8.30 (m, aromat. H, 2H), 8.36 - 8.54 (m, aromat. H, 2H).

Massen-Spektrum : $m/e = 235$ (14%, M^+), 220 (13), 219 (100), 218 (10), 203 (38), 202 (12), 167 (38), 166 (29), 150 (99), 149 (20), 148 (23), 144 (16), 121 (16), 102 (51).

IR-Spektrum : 1235 cm^{-1} (NO).

UV-Spektrum : $\epsilon_{200} = 16500$, $\epsilon_{221} = 11100$, $\epsilon_{301} = 14500$.

$C_{10}H_9N_3O_4$	(235.2)	Ber.	C 51.06	H 3.86	N 17.87
		Gef.	C 50.55	H 3.95	N 17.51

Syntheseweg D II. 50 mmol Diketonmonoxim, 3.47 g (50 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 50 mmol Aldehyd werden in 60 ml Methanol gelöst, mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt und kräftig geschüttelt, wobei sich die Lösung schwach erwärmt. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen, dann wird 2 h unter Rückfluß gekocht und danach das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit 2 N Ammoniumhydroxidlösung neutralisiert und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt.

1-Hydroxy-4,5-dimethyl-2-phenylimidazol-3-oxid (4f)

Ansatz : 5.05 g Butandionmonoxim.

5.31 g frisch destillierter Benzaldehyd.

Ausbeute : 6.20 g (61%)

Schmelzp.: 221°C (Zers.) (Lit.⁶⁹): 220°C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (CD_3OD/D_2SO_4): $\delta = 2.36\text{ ppm}$ (s, CH_3 , 6H), 7.60 - 7.74 (m, arom. H, 3H), 7.86 - 7.98 (m, arom. H, 2H).

IR-Spektrum : 1250 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : $m/e = 204$ (1%, M^+), 188 (32), 187 (9), 172 (89), 171 (100), 157 (21), 130 (23), 105 (49), 104 (53).

2-(2-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (4g)

Ansatz : 5.05 g Butandionmonoxim.

7.03 g frisch destillierter 2-Chlorbenzaldehyd.

Ausbeute : 6.78 g (57%)

Schmelzp.: 238°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($\text{CDCl}_3/\text{SO}_2$): $\delta = 1.94 \text{ ppm}$ (s, CH_3 , 6H), 7.15 - 7.30 (m, arom. H, 2H), 7.30 - 7.45 (m, arom. H, 2H), 10.10 (s, OH).

IR-Spektrum : 1240 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : $m/e = 239$ (2%, M^+), 238 (13), 224 (37), 223 (14), 222 (95), 204 (52), 194 (19), 164 (18), 153 (41), 139 (100), 102 (42).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2$ (238.7)	Ber.	C 55.36	H 4.65	N 11.74	Cl 14.85
	Gef.	C 55.04	H 4.67	N 11.67	Cl 14.69

2-(3-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (4h)

Ansatz : 5.05 g Butandionmonoxim.

7.03 g frisch destillierter 3-Chlorbenzaldehyd.

Ausbeute : 4.96 g (42%)

Schmelzp.: 228°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{SO}_4$): $\delta = 2.36 \text{ ppm}$ (s, CH_3 , 6H), 7.56 - 7.70 (m, arom. H, 2H), 7.74 - 7.96 (m, arom. H, 2H).

IR-Spektrum : 1240 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : $m/e = 239$ (2%, M^+), 238 (13), 224 (39), 223 (19), 222 (100), 205 (89), 194 (26), 164 (43), 139 (71), 102 (19).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2$ (238.7)	Ber.	C 55.36	H 4.65	N 11.74	Cl 14.85
	Gef.	C 55.01	H 4.59	N 11.88	Cl 14.97

2-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (4i)

Ansatz : 5.05 g Butandionmonoxim.

7.03 g frisch destillierter 4-Chlorbenzaldehyd.

Ausbeute : 4.52 g (38%)

Schmelzp.: 244°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($\text{CDCl}_3/\text{SO}_2$): $\delta = 1.95 \text{ ppm}$ (s, CH_3 , 6H), 7.34 - 7.50 (m, arom. H, 2H), 7.82 - 7.98 (m, arom. H, 2H), 11.10 (s, OH).

IR-Spektrum : 1240 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : $m/e = 239$ (1%, M^+), 238 (5), 224 (9), 223 (7), 222 (29), 205 (51), 194 (64), 153 (89), 139 (100).

$C_{11}H_{11}ClN_2O_2$	Ber.	C 53.36	H 4.65	N 11.74	Cl 14.85
(238.7)	Gef.	C 54.90	H 4.53	N 11.35	Cl 15.11

2-(4-Dimethylaminophenyl)-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid
(41)

Ansatz : 5.05 g Butandionmonoxim.

7.45 g Dimethylaminobenzaldehyd.

Ausbeute : 12.45 g (93%)

Schmelzp.: 245°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($\text{CDCl}_3/\text{SO}_2$): $\delta = 1.81\text{ ppm}$ (s, CH_3 , 6H), 2.94 (s, CH_3 , 6H), 6.58 - 6.78 (m, $J = 9\text{ Hz}$, aromat. H, 2H), 7.74 - 7.94 (m, $J = 9\text{ Hz}$, aromat. H, 2H).

IR-Spektrum : 1220 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : $m/e = 247$ (3%, M^+), 232 (2), 231 (11), 230 (6), 215 (100), 214 (72), 203 (63), 174 (13), 161 (24), 145 (71)

$C_{13}H_{17}N_3O_2$	(247.3)	Ber.	C 63.14	H 6.93	N 16.99
		Gef.	C 63.41	H 6.89	N 16.80

2-(2-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid (5g)

Ansatz : 8.16 g 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim.

7.03 g frisch destillierter 2-Chlorbenzaldehyd.

Ausbeute : 11.28 g (75%)

Schmelzp.: 214°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz; $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{SO}_4$): $\delta = 2.49\text{ ppm}$ (s, CH_3 , 3H), 7.55 - 7.95 (m, aromat. H, 9H).

IR-Spektrum : 1275 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : m/e = 301 (3%, M⁺), 300 (16), 286 (23), 285 (15), 284 (73), 266 (53), 194 (18), 190 (2), 153 (49), 139 (100).

C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	Ber.	C 63.90	H 4.36	N 9.31	Cl 11.79
(300.7)	Gef.	C 63.65	H 4.48	N 9.47	Cl 12.07

2-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid (5i)

Ansatz : 8.16 g 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim.

7.03 g frisch destillierter 4-Chlorbenzaldehyd.

Ausbeute : 12.78 g (85%)

Schmelzp.: 208 °C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz; CD₃OD/D₂SO₄): δ = 2.43 ppm (s, CH₃, 3H), 7.55 - 7.90 (m, arom. H, 7H), 7.95 - 8.20 (m, arom. H, 2H).

IR-Spektrum : 1225 cm⁻¹ (NO).

Massen-Spektrum : m/e = 301 (2%, M⁺), 300 (7), 286 (9), 285 (7), 284 (29), 269 (22), 268 (32), 267 (43), 194 (24), 156 (36), 153 (46), 141 (30), 139 (100).

C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	Ber.	C 63.90	H 4.36	N 9.31	Cl 11.79
(300.7)	Gef.	C 64.19	H 4.51	N 9.39	Cl 11.98

1-Hydroxy-4(5)-methyl-2-(4-nitrophenyl)-5(4)-phenylimidazol-3-oxid (5k)

Ansatz : 8.16 g 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim.

7.55 g 4-Nitrobenzaldehyd.

Ausbeute : 10.90 g (70%)

Schmelzp.: 230 °C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 2.46 ppm (s, CH₃, 3H), 7.48 - 7.76 (m, arom. H, 5H), 8.18 - 8.36 (m, arom. H, 2H), 8.36 - 8.54 (m, arom. H, 2H).

Massen-Spektrum : $m/e = 311$ (11%, M^+), 310 (4), 296 (8), 295 (38), 294 (27), 279 (66), 267 (25), 233 (20), 205 (62), 167 (69), 122 (60), 105 (100).

IR-Spektrum : 1220 cm^{-1} (NO).

UV-Spektrum : $\epsilon_{201} = 31000$, $\epsilon_{235} = 16300$, $\epsilon_{320} = 14600$.

$C_{16}H_{13}N_3O_4$	(311.3)	Ber.	C 61.73	H 4.21	N 13.50
		Gef.	C 61.57	H 4.27	N 13.46

Syntheseweg D III . 50 mmol Diketonmonoxim, 3.47 g (50 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 50 mmol Aldehyd werden in 60 ml Methanol gelöst und mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach kräftigem Schütteln bleibt das Gemisch über Nacht stehen. Die Lösung wird dann mit weiteren 70 ml konz. Salzsäure versetzt. Dabei entsteht das Hydrochlorid der entsprechenden Base, das nach einigen Stunden abgesaugt und getrocknet wird. Seine Reinigung erfolgt durch mehrmalige Extraktion mit Aceton in der Wärme.

Die Hydrolyse erfolgt, indem man das Hydrochlorid in Methanol/Wasser (1:1) löst und mit soviel 2 N Ammoniumhydroxidlösung versetzt bis pH 9 - 10 erreicht und eine klare Lösung entstanden ist. Diese wird langsam unter Rühren erwärmt, wodurch das überschüssige Ammoniak ausgetrieben und abgeleitet wird. Dadurch wird die Lösung langsam und kontinuierlich saurer. Die freie Base beginnt dabei ebenfalls langsam und sauber auszufallen. Der im pH-Bereich 7.5 - 6.5 entstandene, meist flockige Niederschlag wird abgesaugt, von restlichem Hydrochlorid durch Extraktion mit Methanol befreit und getrocknet. Die Fällung wird pH-metrisch kontrolliert (KNICK-Digital-pH-Meter Modell 650).

1-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-4(5)-methylimidazol-3-oxid (2j)

über 2j-Hydrochlorid

Ansatz : 4.4 g Brenztraubenaldehydoxid-(1).

6.81 g frisch destillierter Anisaldehyd.

Hydrolyse : Gesamtmenge von 2j-Hydrochlorid bei pH 7.19

Ausbeute : 5.83 g (53%)

Schmelzp. : 230 °C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 2.40 ppm (s, CH₃, 3H), 3.92 (s, O-CH₃, 3H), 7.10 - 7.26 (m, aromat. H, 2H), 7.50 (s, H), 7.82 - 7.98 (m, aromat. H, 2H).

Massen-Spektrum : m/e = 220 (7%, M⁺), 204 (55), 203 (3), 202 (4), 190 (3), 189 (5), 188 (31), 187 (90), 173 (12), 152 (26), 135 (100), 119 (16).

IR-Spektrum : 1255 cm⁻¹ (NO).

UV-Spektrum : ε₂₀₂ = 14500, (ε₂₀₈ = 13400), ε₂₇₈ = 20700.

C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₃	(220.2)	Ber.	C 59.99	H 5.49	N 12.72
		Gef.	C 59.53	H 5.70	N 12.73

1-Hydroxy-4,5-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)imidazol-3-oxid (4k)

über 4k-Hydrochlorid

Ansatz : 5.05 g Butandionmonoxid.

7.55 g 4-Nitrobenzaldehyd.

Hydrolyse : 10.70 g 4k-Hydrochlorid (Schmelzp.: 222 °C (Zers.); 75% Ausbeute) durch Zugabe von Wasser ohne pH-metrische Kontrolle.

Ausbeute : 8.02 g (86%) bezogen auf die Hydrolyse.

Gesamtausb.: (65%)

Schmelzp. : 258 °C (explosionsartige Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 2.40 ppm (s, CH₃, 6H), 8.10 - 8.28 (m, aromat. H, 2H), 8.34 - 8.52 (m, aromat. H, 2H).

Massen-Spektrum : m/e = 249 (2%, M⁺), 234 (4), 233 (27), 232 (7), 216 (13), 186 (11), 164 (11), 150 (23), 104 (12), 101 (3).

IR-Spektrum : 1240 cm^{-1} (NO).

UV-Spektrum : $\epsilon_{201} = 15000$, $\epsilon_{224} = 11000$, $\epsilon_{311} = 13500$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$	(249.2)	Ber.	C 53.01	H 4.45	N 16.86
		Gef.	C 52.71	H 4.46	N 16.68

1-Hydroxy-2,4(5)-dimethyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid-hydrochlorid (5b·HCl)

Ansatz : 8.16 g 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim.

2.23 g frisch destillierter Acetaldehyd.

Ausbeute : 9.70 g (81%)

Schmelzp.: $198\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.) (Lit.⁶⁵): $226 - 228\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2$	Ber.	C 54.89	H 5.44	N 11.64	Cl 14.73
(240.7)	Gef.	C 54.66	H 5.48	N 11.61	Cl 15.24

1-Hydroxy-2,4(5)-dimethyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid (5b)

Hydrolyse : 2.40 g 5b-Hydrochlorid bei pH 7.13

Ausbeute : 1.80 g (88%) bezogen auf das Hydrochlorid 5b·HCl

Gesamtausb.: (71%)

Schmelzp. : $209\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.) (Lit.⁶⁵): $207 - 211\text{ }^{\circ}\text{C}$

^1H -NMR-Spektrum ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{SO}_4$): $\delta = 2.36\text{ ppm}$ (s, CH_3 , 3H), 268 (s, CH_3 , 3H), 7.50 - 7.60 (m, arom. H, 5H).

IR-Spektrum : 1245 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : $m/e = 204$ (4%, M^+), 203 (6), 189 (6), 188 (51), 187 (16), 186 (18), 172 (17), 171 (27), 162 (28), 161 (23), 130 (28), 116 (16), 115 (22), 104 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	(204.2)	Ber.	C 64.69	H 5.92	N 13.72
		Gef.	C 64.37	H 6.06	N 13.57

2-Äthyl-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid-hydrochlorid (5c·HCl)

Ansatz : 8.16 g 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim.

Ansatz : 2.90 g frisch destillierter Propionaldehyd.

Ausbeute : 9.70 g (76%)

Schmelzp.: 190 °C (Zers.) (Lit.⁶⁵): 202 - 208 °C)

$C_{12}H_{15}ClN_2O_2$	Ber.	C 56.59	H 5.94	N 11.00	Cl 13.92
(254.7)	Gef.	C 56.79	H 5.86	N 10.77	Cl 13.80

2-Äthyl-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid (5c)

Hydrolyse : 2.00 g 5c-Hydrochlorid bei pH 7.41

Ausbeute : 1.50 g (87%) bezogen auf das Hydrochlorid 5c·HCl

Gesamtaus.: (66%)

Schmelzp. : 198 °C (Zers.) (Lit.⁶⁵): 203 - 204 °C)

¹H-NMR-Spektrum (CD_3OD/D_2SO_4): δ = 1.41 ppm (t, J = 8 Hz, CH_3 , 3H), 2.37 (s, CH_3 , 3H), 3.12 (q, J = 8 Hz, CH_2 , 2H), 7.48 - 7.64 (m, arom. H, 5H).

IR-Spektrum : 1240 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : m/e = 218 (3%, M^+), 217 (12), 203 (100), 202 (23), 201 (32), 200 (9), 188 (19), 187 (16), 186 (41), 147 (11), 131 (30), 116 (24), 105 (66).

1-Hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenyl-2-propylimidazol-3-oxid-hydrochlorid (5d·HCl)

Ansatz : 8.16 g 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim.

3.60 g frisch destillierter Butyraldehyd.

Ausbeute : 8.74 g (65%)

Schmelzp.: 158 - 162 °C (Zers.)

$C_{13}H_{17}ClN_2O_2$	Ber.	C 58.10	H 6.38	N 10.42	Cl 13.19
(268.7)	Gef.	C 58.44	H 6.33	N 10.28	Cl 13.64

1-Hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenyl-2-propylimidazol-3-oxid (5d)

Hydrolyse : 1.00 g 5d-Hydrochlorid bei pH 7.31

Ausbeute : 0.71 g (83%) bezogen auf das Hydrochlorid 5d·HCl

Gesamtausb.: (54%)

Schmelzpt. : 178 °C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 1.07 ppm (t, J = 7.5 Hz, CH₃, 3H), 1.68 - 2.10 (m, J = 7.5 Hz, CH₂, 2H), 2.37 (s, CH₃, 3H), 3.08 (t, J = 7.5 Hz, CH₂, 2H), 7.48 - 7.68 (m, arom. H, 5H).

Massen-Spektrum : m/e = 232 (11%, M⁺), 231 (2), 217 (16), 216 (100), 215 (24), 200 (14), 199 (32), 198 (27), 197 (66), 187 (48), 172 (30), 171 (97), 130 (33), 104 (54).

IR-Spektrum : 1250 cm⁻¹ (NO).

UV-Spektrum : ε₂₀₃ = 17800, ε₂₄₃ = 14200.

C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ (232.3)	Ber.	C 67.22	H 6.94	N 12.06
	Gef.	C 66.72	H 6.91	N 11.84

2-Butyl-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid-hydrochlorid (5e·HCl)

Ansatz : 8.16 g 1-Phenyl-1,2 propandion-2-oxim.

4.31 g frisch destillierter Valeraldehyd.

Ausbeute : 6.36 g (45%)

Schmelzpt.: 117 °C (Zers.)

C ₁₄ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (282.8)	Ber.	C 59.47	H 6.77	N 9.91	Cl 12.54
	Gef.	C 59.51	H 6.78	N 9.56	Cl 13.30

2-Butyl-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid (5e)

Hydrolyse : 1.00 g 5e-Hydrochlorid bei pH 7.23

Ausbeute : 0.46 g (53%) bezogen auf das Hydrochlorid 5e·HCl

Gesamtausb.: (24%)

Schmelzpt. : 165 °C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (Aceton-d₆/SO₂): δ = 0.96 ppm (t, J = 7.5 Hz, CH₃, 3H), 1.20 - 1.57 (m, CH₂, 2H), 1.59 - 2.00 (m, CH₂, 2H), 2.28 (s, CH₃, 3H), 2.97 (t, J = 7.5 Hz, CH₂, 2H), 7.16 (s, OH), 7.40 - 7.68 (m, arom. H, 5H).

IR-Spektrum : 1270 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : $m/e = 246$ (9%, M^+), 231 (11), 230 (61), 229 (55), 228 (46), 213 (44), 212 (32), 211 (99), 187 (34), 186 (24), 185 (32), 172 (41), 171 (100), 169 (5), 162 (38), 130 (32), 115 (50), 104 (81).

$C_{14}H_{18}N_2O_2$ (246.3)	Ber.	C 68.27	H 7.37	N 11.37
	Gef.	C 68.33	H 7.33	N 11.15

1-Hydroxy-4(5)-methyl-2,5(4)-diphenylimidazol-3-oxid-hydrochlorid (5f·HCl)

Ansatz : 8.16 g 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim.
5.31 g frisch destillierter Benzaldehyd.

Ausbeute : 8.33 g (55%)

Schmelzp.: 207 - 210 °C (Zers.)

$C_{16}H_{15}ClN_2O_2$ (302.8)	Ber.	C 63.48	H 4.99	N 9.25	Cl 11.71
	Gef.	C 63.47	H 5.07	N 9.16	Cl 11.81

1-Hydroxy-4(5)-methyl-2,5(4)-diphenylimidazol-3-oxid (5f)

Hydrolyse : 2.00 g 5f-Hydrochlorid bei pH 6.50

Ausbeute : 1.36 g (78%) bezogen auf das Hydrochlorid 5f·HCl

Gesamtausb.: (43%)

Schmelzp. : 180 °C (Zers.) (Lit.⁷³): 155 - 157 °C)

1H -NMR-Spektrum (CD_3OD/D_2SO_4): $\delta = 2.44$ ppm (s, CH_3 , 3H), 7.50 - 7.70 (m, aromat. H, 8H), 7.90 - 8.08 (m, aromat. H, 2H).

IR-Spektrum : 1275 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : $m/e = 266$ (1%, M^+), 265 (5), 250 (53), 249 (10), 248 (21), 233 (26), 232 (53), 159 (24), 121 (43), 118 (34), 104 (100).

$C_{16}H_{14}N_2O_2$ (266.3)	Ber.	C 72.16	H 5.30	N 10.52
	Gef.	C 71.49	H 5.38	N 10.28

2-(2-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid (5g) über 5g-Hydrochlorid

Ansatz : 8.16 g 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim.

7.03 g frisch destillierter 2-Chlorbenzaldehyd.

Hydrolyse: Gesamtmenge von 5g-Hydrochlorid bei pH 7.03

Ausbeute : 10.93 g (73%)

Schmelzp.: 214 °C (Zers.)

Analytische Daten: siehe Syntheseweg D II unter 5g.

2-(3-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid-hydrochlorid (5h·HCl)

Ansatz : 8.16 g 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim.

7.03 g frisch destillierter 3-Chlorbenzaldehyd.

Ausbeute : 10.96 g (65%)

Schmelzp.: 180 - 183 °C (Zers.)

$C_{16}H_{14}Cl_2N_2O_2$	Ber.	C 56.99	H 4.18	N 8.31	Cl 21.03
(337.2)	Gef.	C 57.19	H 4.26	N 8.41	Cl 21.12

2-(3-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid (5h)

Hydrolyse : 1.50 g 5h-Hydrochlorid bei pH 6.51

Ausbeute : 1.16 g (87%) bezogen auf das Hydrochlorid 5h·HCl

Gesamtausb.: (57%)

Schmelzp. : 139 °C (Zers.)

1H -NMR-Spektrum (Aceton- d_6 /SO₂): δ = 2.08 ppm (s, CH₃, 3H), 7.30 - 7.50 (m, aromat. H, 7H), 7.84 - 8.04 (m, aromat. H, 2H), 8.30 (s, OH, breit).

IR-Spektrum : 1215 cm⁻¹ (NO).

Massen-Spektrum : m/e = 301 (1%, M⁺), 300 (3), 286 (18), 285 (13), 284 (54), 270 (15), 269 (28), 268 (47), 267 (64), 194 (26), 156 (58), 153 (54), 139 (100), 130 (27).

$C_{16}H_{13}ClN_2O_2$	Ber.	C 63.90	H 4.36	N 9.31	Cl 11.79
(300.7)	Gef.	C 63.62	H 4.34	N 9.39	Cl 11.85

2-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid (5i) über 5i-Hydrochlorid

Ansatz : 8.16 g 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim.

7.03 g frisch destillierter 4-Chlorbenzaldehyd.

Hydrolyse : Gesamtmenge von 5i-Hydrochlorid bei pH 7.17.

Ausbeute : 10.77 g (72%)

Schmelzp. : 208 °C (Zers.)

Analytische Daten: siehe Syntheseweg D II unter 5i.

1-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid-hydrochlorid (5j·HCl)

Ansatz : 8.16 g 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim.

6.81 g frisch destillierter Anisaldehyd.

Ausbeute : 11.48 g (69%)

Schmelzp.: 203 °C (Zers.)

$C_{17}H_{17}ClN_2O_3$	Ber.	C 61.36	H 5.15	N 8.42	Cl 10.65
(332.8)	Gef.	C 61.61	H 5.07	N 8.52	Cl 11.69

1-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid (5j)

Hydrolyse : 3.00 g 5j-Hydrochlorid bei pH 7.00.

Ausbeute : 2.22 g (83%) bezogen auf das Hydrochlorid 5j·HCl

Gesamtausb.: (57%)

Schmelzp. : 150 °C (Zers.)

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): δ = 1.62 ppm (s, CH_3 , 3H), 3.40 (s, CH_3 , 3H), 6.37 - 6.53 (m, arom. H, 2H), 7.03 - 7.21 (m, arom. H, 5H), 7.56 - 7.72 (m, arom. H, 2H).

Massen-Spektrum : m/e = 296 (2%, M^+), 280 (2), 279 (4), 278 (11), 265 (2), 252 (8), 190 (80), 152 (58), 149 (51), 135 (100).

IR-Spektrum : 1265 cm^{-1} (NO).

UV-Spektrum : $\epsilon_{201} = 28200$, ($\epsilon_{213} = 20100$), $\epsilon_{288} = 25100$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$	(296.3)	Ber.	C 68.90	H 5.44	N 9.45
		Gef.	C 68.93	H 5.56	N 9.46

2-(4-Dimethylaminophenyl)-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenyl-imidazol-3-oxid-hydrochlorid (51·HCl)

Ansatz : 8.16 g 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim.

7.46 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd.

Ausbeute : 15.70 g (91%)

Schmelzp.: 227 - 228 °C (Zers.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_2$	Ber.	C 62.52	H 5.83	N 12.15	Cl 10.25
(345.8)	Gef.	C 63.12	H 5.91	N 12.02	Cl 10.15

2-(4-Dimethylaminophenyl)-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenyl-imidazol-3-oxid (51)

Hydrolyse : 2.00 g 51-Hydrochlorid bei pH 7.10.

Ausbeute : 1.62 g (91%) bezogen auf das Hydrochlorid 51·HCl

Gesamtausb.: (83%)

Schmelzp. : 169 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{SO}_4$): $\delta = 2.44\text{ ppm}$ (s, CH_3 , 3H), 3.36 (s, CH_3 , 6H), 7.48 - 7.72 (m, arom. H, 5H), 7.92 - 8.06 (m, arom. H, 2H), 8.16 - 8.30 (m, arom. H, 2H).

IR-Spektrum : 1205 cm^{-1} (NO).

Massen-Spektrum : $m/e = 309$ (3%, M^+), 294 (4), 293 (14), 292 (8), 291 (24), 278 (23), 277 (100), 276 (45), 263 (12), 165 (20), 164 (22), 148 (34), 105 (49).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	(309.4)	Ber.	C 69.88	H 6.19	N 13.58
		Gef.	C 69.11	H 6.32	N 13.53

Syntheseweg E II . 5.81 g (50 mmol) Butandiondioxim werden mit 50 mmol Aldehyd in 60 ml Methanol gelöst, mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt und kräftig geschüttelt. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen, dann wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das verbleibende Öl wird mit 100 ml Wasser verdünnt und mit 2 N Ammoniumhydroxidlösung neutralisiert. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt.

1-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (4j)

Ansatz : 6.81 g frisch destillierter Anisaldehyd.

Ausbeute : 5.03 g (43%)

Schmelzp.: 224 °C (Zers.) (Lit.⁶⁹⁾: 214 °C (Zers.))

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/SO₂): δ = 1.80 ppm (s, CH₃, 6H), 3.80 (s, CH₃, 3H), 6.72 - 6.89 (m, aromat. H, 2H), 7.63 - 7.80 (m, aromat. H, 2H), 12.07 (s, OH).

Massen-Spektrum : m/e = 234 (3%, M⁺), 219 (8), 218 (49), 216 (35), 190 (21), 188 (26), 187 (100), 157 (33), 152 (27), 149 (32), 135 (75), 134 (33), 133 (36), 101 (11).

IR-Spektrum : 1260 cm⁻¹ (NO).

UV-Spektrum : ε₂₀₂ = 13500, (ε₂₁₀ = 11900), ε₂₈₁ = 20800.

C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₃	(234.3)	Ber.	C 61.52	H 6.02	N 11.96
		Gef.	C 61.41	H 6.00	N 11.83

2-(4-Dimethylaminophenyl)-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (4l)

Ansatz : 7.45 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd.

Ausbeute : 5.28 g (43%)

Schmelzp.: 245 °C (Zers.)

Analytische Daten: siehe Syntheseweg D II unter 4l.

Syntheseweg E III . 25 mmol 1,2-Diketondioxim und 25 mmol Aldehyd werden in 30 ml Methanol gelöst, mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt und solange kräftig geschüttelt, bis sich die Lösung schwach erwärmt. Das Gemisch wird dann 3h unter Rückfluß gekocht.

1-Hydroxy-2-(4-nitrophenyl)imidazol-3-oxid (1k)

über 1k-Hydrochlorid

Ansatz : 2.20 g Glyoxim.

3.78 g p-Nitrobenzaldehyd.

Aufarbeit.: Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abgezogen, wobei ein Niederschlag ausfällt, der abgesaugt wird. Dieser Niederschlag, das 1k-Hydrochlorid, wird auf Zusatz von Wasser bereits zur freien Base hydrolysiert, die als flockiger, gelber Niederschlag ausfällt, danach abgesaugt und getrocknet wird.

Ausbeute : 2.60 g (47%)

Schmelzp.: 235 °C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 7.78 - 7.92 (m, heterocycl. H, 2H), 8.17 - 8.34 (m, aromat. H, 2H), 8.41 - 8.58 (m, aromat. H, 2H).

IR-Spektrum : 1235 cm⁻¹ (NO).

Massen-Spektrum : m/e = 221 (<1%, M⁺), 205 (35), 190 (5), 189 (38), 167 (18), 166 (100), 151 (10), 150 (38), 148 (14), 143 (15), 102 (34).

C ₉ H ₇ N ₃ O ₄	(221.2)	Ber.	C 48.87	H 3.19	N 19.00
		Gef.	C 48.93	H 3.31	N 18.62

2-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid-hydrochlorid (4i·HCl)

Ansatz : 2.90 g Butandiondioxim.

3.51 g 4-Chlorbenzaldehyd.

Aufarbeit.: Beim Abkühlen fällt ein Niederschlag, der sich

über Nacht im Kühlschrank vermehrt, am nächsten Tag abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wird.

Ausbeute : 3.48 g (51%)

Schmelzp. : 228 °C (Zers.)

$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_2$	Ber.	C 48.02	H 4.40	N 10.18	Cl 25.77
(275.1)	Gef.	C 47.89	H 4.47	N 9.97	Cl 26.04

2-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid (4i)

Hydrolyse : 2.00 g 4i-Hydrochlorid bei pH 7.03

Ausbeute : 1.56 g (90%) bezogen auf das Hydrochlorid 4i·HCl

Gesamtausb.: (46%)

Schmelzp. : 244 °C (Zers.)

Analytische Daten: siehe Syntheseweg D II unter 4i.

1-Hydroxy-4,5-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)imidazol-3-oxid-hydrochlorid (4k·HCl)

Ansatz : 2.90 g Butandiondioxim.

3.76 g 4-Nitrobenzaldehyd.

Aufarbeit.: Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abgezogen. Beim Einengen am Rotationsverdampfer fällt ein Niederschlag aus, der abgesaugt und aus DMF umkristallisiert wird.

Ausbeute : 4.11 g (58%)

Schmelzp. : 221 °C (Zers.)

$C_{11}H_{12}ClN_3O_4$	Ber.	C 46.21	H 4.23	N 14.71	Cl 12.41
(285.7)	Gef.	C 46.29	H 4.12	N 14.66	Cl 11.50

1-Hydroxy-4,5-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)imidazol-3-oxid (4k)

Hydrolyse : Die Hydrolyse von 4.00 g des 4k-Hydrochlorids zur freien Base 4k erfolgt allein durch Zugabe von Wasser, wobei ein intensiv gelb gefärbtes Produkt ausfällt.

Ausbeute : 3.01 g (86%) bezogen auf das Hydrochlorid 4k·HCl
Gesamtausb.: (50%)
Schmelzpt. : 257 °C (explosionsartige Zers.)

Analytische Daten: siehe Syntheseweg D III unter 4k.

8.3.3 Spezielle Vorschriften

1-Hydroxyimidazol-3-oxid (1a)

14.5 g 40 proz. Glyoxallösung (0.1 mol), 10 g 30 proz. Formaldehydlösung (0.1 mol) und 26.2 g (0.1 mol) Hydroxylammoniumsulfat werden in 40 ml Methanol gelöst und mit 5 ml 70 proz. Methansulfonsäure als Katalysator ⁸⁰⁾ versetzt. Die Lösung wird 6 h unter Rückfluß gekocht, über Nacht stehen gelassen und danach noch 48 h bei 45 - 55 °C gehalten. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels fällt beim Abkühlen ein Niederschlag, der abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert wird.

Ausbeute : 3.6 g (36%)

Schmelzpt.: 180 °C

(Lit.⁷⁶⁾: 178 - 180 °C)

¹H-NMR-Spektrum (CD₃OD/D₂SO₄): δ = 7.56 - 7.78 ppm (m, heterocycl. H, 2H), 9.30 - 9.44 (m, heterocycl. H, 1H).

Massen-Spektrum : m/e = 100 (7%, M⁺), 99 (3), 84 (100), 83 (3), 68 (22), 67 (16), 57 (51), 43 (91).

1-Hydroxy-4-methyl-2,5-diphenylimidazol-hydrochlorid (17)

10.2 g (62.5 mmol) 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim und 6.6 g (62.5 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd werden in 25 ml Äthanol gelöst, mit 6 ml konz. Ammoniumhydroxidlösung versetzt und kräftig geschüttelt, bis sich die Lösung schwach erwärmt. Das Lösungsgemisch bleibt über Nacht stehen und wird am Rotationsverdampfer eingeeengt, bis ein orangerot gefärbtes Öl zurückbleibt. Dieses wird mit der 20 fachen Menge Wasser verdünnt. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt ein Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Aceton extrahiert wird.

Ausbeute : 15 g (84%)

Schmelzp.: 238 °C

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz; CD₃OD): δ = 2.53 ppm (s, CH₃, 3H),
7.60 - 7.95 (m, aromat. H, 8H), 8.10 - 8.35 (m, aromat. H, 2H).

C ₁₆ H ₁₅ ClN ₂ O	Ber.	C 67.02	H 5.27	N 9.77	Cl 12.36
(286.8)	Gef.	C 67.24	H 5.34	N 9.58	Cl 12.56

Darstellung der Pikrate . 1 mmol eines substituierten 1-Hydroxyimidazol-3-oxids wird mit wenig Wasser suspendiert, mit 1 - 2 Tropfen verd. Salzsäure gelöst, mit 3.5 ml in Äthanol gesättigter Pikrinsäure (69 mg/ml) (1 mmol) versetzt und kurz aufgekocht. Nach dem langsamen Erkalten fällt auf Zusatz von 10 bis 15 ml Wasser ein Niederschlag, der abgesaugt wird.

2-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid-pikrat (4i-Pikrat)

Ansatz : 238 mg 4i

Ausbeute : ca. 200 mg (43%)

Schmelzp.: 185 °C

¹H-NMR-Spektrum (Aceton-d₆): δ = 2.30 ppm (s, CH₃, 6H), 5.72 (s, OH, 2H), 7.48 - 7.66 (m, aromat. H, 2H), 7.88 - 8.06 (m, aromat. H, 2H), 8.73 (s, aromat. Pikrinsäure-H, 2H).

C ₁₇ H ₁₄ ClN ₅ O ₉	(467.8)	Ber.	C 43.65	H 3.02	N 14.97
		Gef.	C 43.83	H 2.99	N 14.60

2-(4-Dimethylaminophenyl)-1-hydroxy-4,5-dimethylimidazol-3-oxid-pikrat (4l-Pikrat)

Ansatz : 247 mg 4l

Ausbeute : ca. 200 mg (42%)

Schmelzp.: 196 °C

¹H-NMR-Spektrum (Aceton-d₆): δ = 2.32 ppm (s, CH₃, 6H), 3.05 (s, N-CH₃, 6H), 4.16 (s, OH, 2H), 6.62 - 6.80 (m, aromat. H, 2H), 7.62 - 7.80 (m, aromat. H, 2H), 8.63 (s, aromat. Pikrinsäure-H, 2H).

C ₁₉ H ₂₀ N ₆ O ₉	(476.4)	Ber.	C 47.90	H 4.23	N 17.64
		Gef.	C 48.22	H 4.10	N 17.29

2-(3-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid-pikrat (5h-Pikrat)

Ansatz : 300 mg 5h
 Ausbeute : ca. 250 mg (47%)
 Schmelzp.: 139 °C

¹H-NMR-Spektrum (Aceton-d₆): δ = 2.36 ppm (s, CH₃, 3H), 4.83 (s, OH, 2H), 7.40 - 7.64 (m, aromat. H, 7H), 7.84 - 8.00 (m, aromat. H, 2H), 8.70 (s, aromat. Pikrinsäure-H, 2H).

C ₂₂ H ₁₆ ClN ₅ O ₉	(529.9)	Ber.	C 49.87	H 3.04	N 13.22
		Gef.	C 50.68	H 3.13	N 12.33

2-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxy-4(5)-methyl-5(4)-phenylimidazol-3-oxid-pikrat (5i -Pikrat)

Ansatz : 300 mg 5i
 Ausbeute : ca. 250 mg (47%)
 Schmelzp.: 204 °C

¹H-NMR-Spektrum (Aceton-d₆): δ = 2.38 ppm (s, CH₃, 3H), 4.70 (s, OH, 2H), 7.44 - 7.70 (m, aromat. H, 7H), 7.94 - 8.10 (m, aromat. H, 2H), 8.72 (s, aromat. Pikrinsäure-H, 2H).

C ₂₂ H ₁₆ ClN ₅ O ₉	(529.9)	Ber.	C 49.87	H 3.04	N 13.22
		Gef.	C 50.48	H 3.08	N 14.08

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, 1-Hydroxyimidazol-3-oxide mit verschiedenen Substituenten in Position 2, 4 und 5 herzustellen (Kapitel 4), und diese auf ihre Halbleitereigenschaften zu untersuchen (Kapitel 7).

Die Darstellung homologer Derivate nach einem Eintopfverfahren in Analogie zum 1-Hydroxy-2,4,5-trimethylimidazol-3-oxid gelang lediglich in drei Fällen. Vier andere Synthesewege führten zu weiteren 12 neuen Verbindungen (Kapitel 4.3). Aus verschiedenen Gründen, hauptsächlich aber wegen der schwierigen Reinigung, gelang die Synthese der anderen vorgesehenen Verbindungen erst mit einem eigenen Verfahren, bei dem die Imidazol-Derivate als Hydrochloride isoliert und diese in gereinigter Form hydrolysiert wurden (Kapitel 4.4). Die Schwierigkeit bei dieser Hydrolyse lag in der kontrollierten Ausfällung der freien Basen. Diese gelang erst, als ein nicht-titrimetrisches Verfahren eine genügend langsame und kontinuierliche pH-Änderung ermöglichte; sie erfolgte durch Austreibung von Ammoniak aus der entsprechenden Salzlösung in der Wärme. Die nach dieser Hydrolysemethode erhaltenen Produkte genügten den Reinheitsanforderungen für die Leitfähigkeitsmessungen. Nach diesem eigenen Verfahren wurde der größte Teil der Verbindungen dargestellt (Kapitel 4.5). Für die verschiedenen zur Anwendung gelangten Darstellungsverfahren konnte ein Reaktionsmechanismus entwickelt werden, der den Ablauf aller Synthesen erklären kann (Kapitel 4.6).

Bei der Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren bestand die Schwierigkeit, das Signal der OH-Protonen sichtbar zu machen, was mit den gängigen deuterierten Lösungsmitteln wegen des H/D-Austauschs oder wegen Schwerlöslichkeit der Verbindungen nicht möglich war. Mit SO_2 -haltigen Lösungsmitteln konnte dieses Problem gelöst werden (Kapitel 5.1). Die Lage des Signals bei extrem tiefem Feld beweist die in Lösungen vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen (Kapitel 6.2.1). Aus den IR-Spektren ist die im Festkörper vor-

liegende Bildung von Wasserstoffbrücken ersichtlich (Kapitel 5.3). Die bisher unbekannten Massenspektren von 1-Hydroxyimidazol-3-oxiden zeigen eine auffallende Übereinstimmung bei ihrem Zerfall. Das Zerfallsschema ist gekennzeichnet durch ein stets wiederkehrendes Fragmentierungsmuster, durch charakteristische Schlüsselbruchstücke und durch das Isotopenaufspaltungsmuster bei den chlorhaltigen Derivaten (Kapitel 5.2).

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen lassen sich wie folgt zusammenfassen (Kapitel 7):

- Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Kettenlänge aliphatischer Substituenten ab.
- Die besten Werte für die Leitfähigkeit erhält man bei Substitution an vorhandenen Phenylringen, wenn der Substituent in para-Stellung eingeführt wird.
- Zwischen den Substituentenkonstanten σ der HAMMETT-Beziehung und den Werten der Aktivierungsenergien der entsprechenden Verbindungen besteht ein linearer Zusammenhang.
- Die Variation von Alkyl- und Aryl-Substituenten in 4- und 5-Position des Imidazolsystems wirkt sich schwächer aus, als der Einfluß von aromatischen Substituenten mit starkem + M- oder - M-Effekt in 2-Position.
- Die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen begünstigen, wie erwartet, das Leitfähigkeitsverhalten, führen aber nicht zu außergewöhnlichen Leitfähigkeitseigenschaften.
- Die Korrelation der Ausgleichsgeraden mit den errechneten Meßwerten ist der Zahl der Meßdaten entsprechend gut.
- Die Erkenntnisse über die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit ist für eine exakte Interpretation nicht ausreichend.
- Beimischungen von Substanzen mit Elektronen-Akzeptor-Eigenschaften erhöhen die Leitfähigkeit um drei bis sieben Zehnerpotenzen.
- Die Meßergebnisse im Vakuum und unter Inertgas sind mit denen in normaler Atmosphäre vergleichbar.

- 1) A. POCCHETTINO,
Acad. Linei Rendiconti 15, 355 (1906).
- 2) J. KOENIGSBERGER und K. SCHILLING,
Ann. Phys. 32, 179 (1910).
- 3) A. T. VARTANYAN,
J. phys. Chem. (UdSSR) 22, 769 (1948).
- 4) D. D. ELEY,
Nature 162, 819 (1948).
- 5) D. D. ELEY und G. D. PARFITT,
Trans. Faraday Soc. 51, 1529 (1955).
- 6) D. D. ELEY, H. INOKUCHI und M. R. WILLIS,
Discuss. Farad. Soc. 28, 54 (1959).
- 7) A. SZENT-GYÖRGYI,
Sci. 93, 609 (1941).
- 8) C. HAMANN,
Physica Status solidi (Berlin) 12, 483 (1965).
- 9) E. REXER (Herausgeber),
Organische Halbleiter, Akademie-Verlag, Berlin, 1966.
- 10) Y. OKAMOTO und W. BRENNER,
Organic Semiconductors, Reinhold Publishing Corporation,
New York, 1964.
- 11) J. J. BROPHY und J. W. BUTTREY,
Organic Semiconductors, The Macmillan Company, New York, 1962
- 12) F. GUTMANN und L. E. LYONS,
Organic Semiconductors, John Wiley, New York, 1967.
- 13) G. KOSSMEHL und G. MANECKE,
Chemie-Ing.-Techn. 39, 1041 (1967).
- 14) G. KOSSMEHL und G. MANECKE,
Chemie-Ing.-Techn. 39, 1079 (1967).
- 15) J. E. KATON (Herausgeber),
Organic Semiconducting Polymers, Marcel Dekker, New York,
1968.
- 16) J. P. SUCHET,
Chemical Physics of Semiconductors, D. van Nostrand, London,
1965.

- 17) H. MEIER,
Organic Semiconductors, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- 18) O. H. LE BLANC,
J. chem. Phys. 35, 1275 (1961).
- 19) G. D. THAXTON,
J. physic. Chem. 66, 2461 (1962).
- 20) F. TRENDLENBURG,
Naturwissenschaft 2, 25 (1963).
- 21) J. I. KATZ,
J. chem. Phys. 39, 1683 (1963).
- 22) A. R. UBBELOHDE,
DBP 1 034 273 (1958).
- 23) B. S. WILDI,
USP 3 009 981 (1961).
- 24) M. CALVIN,
USP 3 057 947 (1962).
- 25) G. B. F. GOFF,
Brit. Pat. 804 911 (1958).
- 26) G. B. CARPENTER,
USP 2 765 354 (1956).
- 27) a) M. HÄRTEL,
Dissertation, Freie Universität Berlin (1970).
b) W. E. WILLE,
Dissertation, Freie Universität Berlin (1970).
c) S. LÜTTKE,
Dissertation, Freie Universität Berlin (1970).
d) L. BRANDT,
Dissertation, Freie Universität Berlin (1975).
- 28) H. A. POHL und E. H. ENGELHARDT,
J. physic. Chem. 66, 2085 (1962).
- 29) Siehe 10), S. 47.
- 30) Siehe 10), S. 48.
- 31) H. PICK und W. WISSMAN,
Z. Physik 138, 436 (1954).
- 32) A. T. VARTANYAN,
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 20, 1541 (1956).
- 33) A. T. VARTANYAN,
J. physic. Chem. (Moskau) 24, 1361 (1950).

- 34) P. E. FIELDING und F. GUTMANN,
J. chem. Phys. 26, 411 (1957).
- 35) D. D. ELEY und H. INOKUCHI,
Z. Elektrochem. 63, 29 (1959).
- 36) K. MASUDA und J. YAMA-GUCHI,
J. physic. Soc. Japan 20, 1340 (1965).
- 37) Siehe 10), S. 52.
- 38) A. MANY, E. HARNICK und D. GERLICH,
J. chem. Phys. 23, 1733 (1955).
- 39) D. WÖHRLE,
Dissertation, Freie Universität Berlin (1968).
- 40) B. KRIEG und G. MANECKE,
Z. Naturforschg. 22b, 132 (1967).
- 41) R. S. MULLIKEN,
J. Amer. chem. Soc. 72, 600 (1950).
- 42) R. S. MULLIKEN,
J. Amer. chem. Soc. 74, 811 (1952).
- 43) R. S. MULLIKEN,
J. physic. Chem. 56, 801 (1952).
- 44) G. BRIEGLEB,
Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer Verlag,
Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961.
- 45) G. BRIEGLEB,
Angew. Chem. 76, 326 (1964).
- 46) G. BRIEGLEB,
Angew. Chem. 72, 401 (1960).
- 47) H. AKAMATU, H. INOKUCHI und Y. MATSUNAGA,
Nature 173, 168 (1954).
- 48) H. AKAMATU, H. INOKUCHI und Y. MATSUNAGA,
Bull. chem. Soc. Japan 29, 213 (1956).
- 49) T. UCHIDA und H. AKAMATU,
Bull. chem. Soc. Japan 35, 981 (1962).
- 50) M. M. LABES, R. A. SEHR und M. BOSE,
Proceedings of the Princeton University, Princeton,
New Jersey, 1960.
- 51) H. KUSAKAWA und S.-J. NISHIZAKI,
Bull. chem. Soc. Japan 38, 2201 (1965).

- 52) P. L. KRONICK, H. SCOTT und M. M. LABES,
J. chem. Physics 40, 890 (1964).
- 53) R. G. KEPLER, P. E. BIERSTEDT und R. E. MERRIFIELD,
Physic. Rev. Letters 5, 503 (1960).
- 54) D. S. ACKER, R. J. HARDER, W. R. HERTLER, W. MAHLER,
L. R. MELBY, R. E. BENSON und W. E. MOCHER,
J. Amer. chem. Soc. 82, 6408 (1960).
- 55) L. R. MELBY, R. J. HARDER, W. R. HERTLER, W. MAHLER,
R. E. BENSON und W. E. MOCHER,
J. Amer. chem. Soc. 84, 3374 (1962).
- 56) D. A. SEANOR,
Adv. Polymer Sci. 4, 317 (1965).
- 57) J. KOMMANDEUR (in D. FOX),
Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Bd. 2,
S. 1, Interscience Publishers, New York, 1965.
- 58) A. A. DULOV,
Russ. chem. Reviews 35, 773 (1966).
- 59) Siehe 17), S. 383.
- 60) J. DANHÄUSER und G. MANECKE,
Makromolekulare Chem. 84, 238 (1965).
- 61) B. KRIEG,
Habilitationsschrift, Freie Universität Berlin (1970).
- 62) H. LETTAU,
Z. Chem. 10, 211 (1970).
- 63) K. VOLKAMER, H. BAUMGÄRTEL und H. ZIMMERMANN,
Angew. Chem. 79, 941 (1967).
- 64) K. VOLKAMER und H. ZIMMERMANN,
Chem. Ber. 102, 4177 (1969).
- 65) J. BEGER,
J. prakt. Chem. 311, 746 (1969).
- 66) G. HENNING und H. ZIMMERMANN,
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 72, 630 (1968).
- 67) O. DIELS und R. VAN DER LEEDEN,
Chem. Ber. 38, 3357 (1905).
- 68) R. H. WILEY,
The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 17, S. 448,
Interscience Publishers, New York, 1962.

- 69) G. LA PAROLA,
Gazz. chim. ital. 75, 216 (1945).
- 70) M. RUCCIA und S. CUSMANO,
Atti Accad. Sci. Lettere Arti Palermo 20, 25 (1961).
- 71) S. CUSMANO und V. SPRIO,
Gazz. chim. ital. 82, 252 (1952).
- 72) J. B. WRIGHT,
J. org. Chemistry 29, 1620 (1964).
- 73) K. BODENDORF und H. TOWLIATI,
Arch. Pharm. (Weinheim) 298, 293 (1965).
- 74) K. AKAGANE und G. G. ALLAN,
Shikizai Kyokaishi 1973, 555.
- 75) P. R. MAMALIS, E. A. S. D. LA CROIX und S. E. MHASALKER,
D. O. S. 2 254 474 (1973).
- 76) P. FRANCHETTI, M. GRIFANTINI, C. LUCARELLI und M. L. STEIN,
Farmaco. Ed. Sci. 27, 46 (1972).
- 77) W. E. HAHN, R. BARTNIK und B. WYRZYKOWSKA,
Rocz. Chem. 48, 345 (1974).
- 78) H. ERTL und G. HEUBACH,
Liebigs Ann. Chem. 1974, 1399.
- 79) P. FRANCHETTI und M. GRIFANTINI,
J. Heterocycl. Chem. 7, 1295 (1970).
- 80) K. HAYES,
J. Heterocycl. Chem. 11, 615 (1974).
- 81) H. TOWLIATI,
Chem. Ber. 103, 3952 (1970).
- 82) K. AKAGANE und G. G. ALLAN,
Chem. Ind. (London) 1974, 38.
- 83) A. J. BOULTON, A. C. GRIPPER GRAY und A. R. KATRITZKY,
J. Chem. Soc. (B) 1967, 911.
- 84) A. J. BOULTON, A. C. GRIPPER GRAY und A. R. KATRITZKY,
Chem. Commun. 20, 741 (1966).
- 85) M. J. ABU EL-HAJ,
J. Org. Chemistry 37, 2519 (1972).
- 86) D. W. S. LATHAM, O. METH-COHN und H. J. SUSCHITZKY,
Chem. Commun. 18, 1040 (1972).
- 87) C. H. ISIDORIDES und M. J. HADDADIN,
Brit. Pat. 1 215 815 (1970).

- 88) P. N. PRESTON,
Chem. Reviews 74, 279 (1974).
- 89) D. P. CLAYPOOL, A. R. SIDANI und K. J. FLANAGAN,
J. Org. Chemistry 37, 2372 (1972).
- 90) F. MINISCI, R. GALLI und A. QUILICO,
Tetrahedron Letters 1963, 785.
- 91) H. G. AURICH und W. WEISS,
Chem. Ber. 106, 2408 (1973).
- 92) G. HENNING und H. ZIMMERMANN,
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 73, 164 (1969).
- 93) W. BURCHARD und H. ZIMMERMANN,
Makromolekulare Chem. 126, 288 (1969).
- 94) K. VOLKAMER und H. ZIMMERMANN,
Chem. Ber. 103, 296 (1970).
- 95) L. B. VOLODARSKII und L. S. BERMAN,
Khim. Geterotsikl. Soedin. 1970, 1264.
- 96) K. AKAGANE,
Japan Kokai 72 39 072 (1972).
- 97) B. KRIEG und W. WOHLLEBEN,
Chem. Ber. 108, 3900 (1975).
- 98) H. LETTAU,
Z. Chem. 10, 431 (1970).
- 99) O. DIELS und E. SASSE,
Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4052 (1907).
- 100) N. V. SIDGWICK,
The Organic Chemistry of Nitrogen, 3. Aufl., S. 310,
Clarendon Press, Oxford, 1966.
- 101) A. HANTZSCH und A. WERNER,
Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 11 (1890).
- 102) E. BECKMANN,
Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 429 (1889).
- 103) J. MEISENHEIMER,
Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 3206 (1921).
- 104) F. W. ATACK und L. WHINYATES,
J. chem. Soc. London 119, 1184 (1921).
- 105) J. MEISENHEIMER und W. THEILACKER (in K. FREUDENBERG),
Stereochemie, S. 1081, Verlag Franz Deuticke, Leipzig-
Wien, 1933.

- 106) R. HUISGEN,
Proc. Chem. Soc. 1961, 357.
- 107) H. J. HEDIGER,
Infrarotspektroskopie (aus Methoden der Analyse in der
Chemie, Bd. 11), S. 20, Akademische Verlagsgesellschaft,
Frankfurt am Main, 1971.
- 108) N. P. SWEENEY und K. F. THOM,
D.O.S. 2 330 667 (1972).
- 109) T. CLERC und E. PRETSCH,
Kernresonanzspektroskopie, S. 57, Akademische Verlags-
gesellschaft, Frankfurt am Main, 1970.
- 110) H. GÜNTHER,
NMR-Spektroskopie, S. 95, Georg Thieme Verlag, Stutt-
gart, 1973.
- 111) J. SEIBL,
Massenspektrometrie, Akademische Verlagsgesellschaft,
Frankfurt am Main, 1970.
- 112) H. BUDZIKIEWICZ,
Massenspektrometrie, Eine Einführung, Verlag Chemie,
Weinheim, 1972.
- 113) A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE und R. FLAMMANG,
S. O. CHUA, M. J. COOK und A. R. KATRITZKY,
Bull. Soc. Chim. Belg. 83, 105 (1974).
- 114) Q. N. PORTER und J. BALDAS,
Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, 1. Aufl.,
S. 451, WILEY, New York, 1971.
- 115) H. WEITKAMP und R. BARTH,
Infrarot-Strukturanalyse, Ein dualistisches Interpreta-
tionsschema, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972.
- 116) D. H. WILLIAMS und J. FLEMING,
Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 3. Aufl.,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1975.
- 117) a) H. GÜNZLER und H. BÖCK,
IR-Spektroskopie, Eine Einführung, Verlag Chemie,
Weinheim, 1975.
- b) C. N. R. RAO,
Ultra-Violet and Visible Spectroscopy (Chemical
Applications), 3. Aufl., S. 81, Butterworths, Lon-
don, 1975.

- 117) c) H. H. JAFFE,
J. Amer. Chem. Soc. 77, 4451 (1955).
d) G. LEANDRI,
Gazz. chim. ital. 85, 769 (1955).
e) E. A. BRAUDE,
Ann. Repts. on Progr. Chem. 42, 105 (1945).
- 118) H. LETTAU,
Z. Chem. 10, 462 (1970).
- 119) L. H. STERNBACH und E. REEDER,
J. Org. Chemistry 26, 1111 (1961).
- 120) M. S. HABIB und C. W. REES,
J. Chem. Soc. 1960, 3387.
- 121) F. SENG und K. LEY,
Angew. Chem. 84, 1060 (1972).
- 122) M. R. GRIMMETT,
Adv. Heterocyclic Chem. 12, 103 (1970).
- 123) A. T. BALABAN, P. J. HALLS und A. R. KATRITZKY,
Chem. Ind. (London) 1968, 651.
- 124) A. R. KATRITZKY und J. M. LAGOWSKI,
Chemistry of the Heterocyclic N-Oxides, Academic Press,
London and New York, 1971.
- 125) H. LETTAU und H.-J. HECKEL,
Z. Chem. 11, 62 (1971).
- 126) O. DIELS und C. SALMON,
Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 43 (1919).
- 127) G. G. ALLAN, C. S. CHOPRA und T. MATILLA,
Pest. Sci. 1972, 153.
- 128) G. DE STEVENS, A. BROOKER BROWN, D. ROSE, H. J. CHERNOV
und A. J. PLUMMER,
J. Med. Chemistry 10, 211 (1967).
- 129) G. P. BROWN und S. AFTERGUT,
J. chem. Physics 38, 1356 (1963).
- 130) L. P. HAMMETT,
Physikalische organische Chemie, Reaktionsgeschwindigkei-
ten, Gleichgewichte, Mechanismen, Verlag Chemie, Wein-
heim, 1973.
- 131) J. SHORTER,
Correlation Analysis in Organic Chemistry, S. 103, Claren-
don Press, Oxford, 1973.

- 132) Siehe 17), S. 280.
- 133) Siehe 39), S. 37, 53, 73.
- 134) G. MANECKE und D. WÖHRLE,
Makromolekulare Chem. 102, 1 (1967).
- 135) E. I. BALABANOV,
Dokl. Akad. Nauk BSSR 134, 1123 (1960).
- 136) V. I. PARINI, E. L. FRANKEVICH und M. V. DEICHMEISTER,
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1964, 576.
- 137) W. SCHMIDT und C. HAMANN,
Z. Elektrochem. 69, 391 (1965).
- 138) H. INOUE, S. HAYASHI, T. TAKIUCHIU und E. IMOTO,
J. chem. Soc. Japan Ind. chem. Sect. 65, 1622 (1962).
- 139) V. L. TALROSE und L. A. BLUMENFELD,
Vysokomol. Soed. 4, 1282 (1962).
- 140) D. D. ELEY,
J. Polymer Sci., Part C 17, 73 (1966).
- 141) W. WARFIELD und M. C. PETREE,
Makromolekulare Chem. 58, 139 (1962).
- 142) M. OKAMOTO und F. TAKAHASHI,
Nippon Kagaku Zasshi 92, 1202 (1971).
- 143) A. D. GARNOVSKII, L. S. UTKINA, V. N. SHEINKER und O. A. OSIPOV,
Khim. Geterotsikl. Soedin. 1974, 273.
- 144) A. H. BLATT (Herausgeber),
Organic Synthesis, 6. Aufl., Bd. II, S. 509, Wiley,
New York, 1950.
- 145) S. GABRIEL,
Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 517 (1883).
- 146) H. LAUTENSCHLÄGER,
Dissertation, Freie Universität Berlin (1976).

L E B E N S L A U F

Am 15. Dezember 1938 wurde ich, Wolfgang Manfred Wohlleben, in Gera/Thüringen als Sohn des 1965 verstorbenen Dr. med. Dietrich Wohlleben und dessen Ehefrau Trude Wohlleben, geb. Rolke, geboren.

Nach vier Volksschuljahren besuchte ich in Emmendingen/Baden das mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium; im März 1958 schloß ich meine Schulausbildung mit dem Abitur ab.

Nach einer Studienreise durch Nordamerika und Ableistung des Wehrdienstes begann ich im April 1961 an der Technischen Hochschule Darmstadt Chemie zu studieren; im Mai 1964 absolvierte ich dort die Diplom-Vorprüfung. Danach setzte ich mein Studium - mit einer einjährigen Unterbrechung durch ein Industriepraktikum in Indien - an der Freien Universität Berlin fort, wo ich im Dezember 1968 die Diplom-Hauptprüfung ablegte.

Anschließend fertigte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. J. Jander meine Diplomarbeit über "Versuche zur Darstellung von Hydrazinderivaten der Schwefelsäure" an. Ich beendete die Diplomarbeit im August 1969, abschließende Experimente im Juli 1970.

Im Oktober des gleichen Jahres begann ich mit den Untersuchungen für die vorliegende Dissertation. Seit Oktober 1971 bin ich als Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin tätig.

Meine Interessen während des Studiums und der Assistententätigkeit konzentrierten sich auf das komplexe Thema "Umweltverschmutzung - Umweltschutz". Für die Lehrveranstaltung "Chemie und Umwelt" wurde ich im April 1974 Lehrbeauftragter der Freien Universität. Im Rahmen dieser Tätigkeit hielt ich die Vorlesung "Maßnahmen zum Umweltschutz" und die Seminare "Probleme der Abwasseranalyse" und "Sichere Energieversorgung und Umweltschutz".

